

## § 11 標準水素電極と標準電極電位

一対の電極からなる化学電池の起電力は測定ができる。しかし、個々の電極／電解質溶液での相対電位（半電池の起電力）は原理的に測定ができない。そこで、標準水素電極を共通の電極に選び、測定できない標準水素電極の半電池起電力を0と人為的約束する。そして、この水素電極と個々の電極との対での起電力は実験値が得られるので、これを半電池起電力値のように取り扱う。Nernst(1864-1941)の提案した標準水素電極の考え方である。これは、電解質水溶液の個別イオンに対して熱力学量を対応させるための規約となっている。この点については次章で述べる。

### 1) 測定できない個別電極電位（半電池の起電力）

既に § 9 の(26)で議論したように、電極金属 M 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。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。

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(M)} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(S)} \quad (\text{§ 9-26})$$

§ 9 では、これを(§ 9-25)

$$\mu_M^{(M)} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(M)} - zF\phi^{(M)} + z\{\tilde{\mu}_e^{(M)} + F\phi^{(M)}\} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(M)} + z\tilde{\mu}_e^{(M)} \quad (\text{§ 9-25})$$

の右辺に代入した次の表現、

$$\mu_M^{(M)} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(S)} + z\tilde{\mu}_e^{(M)} \quad (\text{§ 9-27-1})$$

を使用して、電池の起電力の議論を行った。しかし、(§ 9-26)の両辺を化学ポテンシャルと電位を用いて書けば、次のようになる。

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(M)} = \mu_{M^{z+}}^{(M)} + zF\phi^{(M)} = \mu_{M^{z+}}^{(S)} + zF\phi^{(S)} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(S)}$$

中央の等式を用いて、

$$\phi^{(M)} - \phi^{(S)} = -(\mu_{M^{z+}}^{(M)} - \mu_{M^{z+}}^{(S)})/zF \quad (1)$$

との表現が得られる。この左辺は金属電極 M とそれが挿入されている電解質溶液 S の電位差を表す。右辺の  $(\mu_{M^{z+}}^{(M)} - \mu_{M^{z+}}^{(S)})$  との関係は成り立っており、電位差は存在する。しかし、この電極 M と電極溶液 S の電位差は測定出来ない。

§9で議論したように、電位差が測定できるためには、両端が同じ金属でなければならない。この条件を満足できないからである。(1)は個別電極電位とか半電池の起電力などと呼ばれるが、測定不可能な電位差である。

一方、§9で我々が用いた(§9-27-1)では、(§9-26)の $\tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(M)}$ は消えて $\mu_M^{(M)}$ と $z\tilde{\mu}_e^{(M)}$ になっている。これに基づいて電池系の起電力の議論を行ったので、そこには $\mu_{M^{z+}}^{(M)}$ が現れてないことに注意しよう。しかし、(§9-27-1)から(1)左辺に相当するものを作ることは出来る。

$$\begin{aligned}\mu_M^{(M)} &= \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(S)} + z\tilde{\mu}_e^{(M)} = \mu_{M^{z+}}^{(S)} + zF\phi^{(S)} + z\{\mu_e^{(M)} - F\phi^{(M)}\} \\ &= \mu_{M^{z+}}^{(S)} + z\mu_e^{(M)} - zF(\phi^{(M)} - \phi^{(S)})\end{aligned}$$

これより、

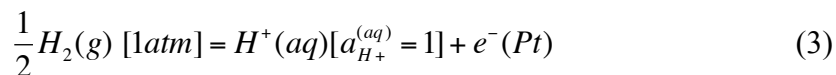
$$(\phi^{(M)} - \phi^{(S)}) = -\{(\mu_M^{(M)} - \mu_{M^{z+}}^{(S)})/z - \mu_e^{(M)}\}/F \quad (2)$$

これは、(§9-23)の $\mu_M^{(M)} = \mu_{M^{z+}}^{(M)} + z\mu_e^{(M)}$ を用いて、(1)の $\mu_{M^{z+}}^{(M)}$ を消去すればすぐに得られる。(2)の右辺側は、電子も含めた全ての化学種の化学ポテンシャルとなっている。(1)と(2)では、右辺の表記法は違うが、このような電位差が測定できないのは同じである。

§9の終わりに述べたように、ある電極と別の電極からなる電池の起電力は測定できるので、そのような別の電極として共通の電極を採用すれば、起電力値の互換が可能となり、任意の二つの電極を組み合わせた起電力値も簡単に得られる。さらに、電極を共通電極と組み合わせた時の起電力値を、あたかも(1)、(2)の個別電極電位(半電池起電力)の値であるかのように扱うことも出来る。その為には、共通電極の個別電極電位を0と定義しておけば良い。もともと、個別電極電位は測定出来ないのだから、問題は生じないはずである。このような共通の電極として Nernst(1864-1941)は、標準水素電極(standard hydrogen electrode, SHE)を用いることを提案した。金属電極ではなく、水素ガスの電極である。これは、現在でも、イオンの熱力学量を取り扱う際の規約になっている。まず、標準水素電極とは何かから説明しよう。

## 2) 標準水素電極(standard hydrogen electrode, SHE)

標準水素電極は、水素イオン活量 = 1 である HCl 水溶液中に白金線で吊るした白金箔に、1 気圧の水素ガスを常時吹き付けた状態にしたものである (図 11-1). 電極での反応は、



と書ける. 簡単に書けば、



であるが、水素ガスは 1 気圧、水溶液の水素イオンの活量 = 1、に固定された水素ガス電極である.

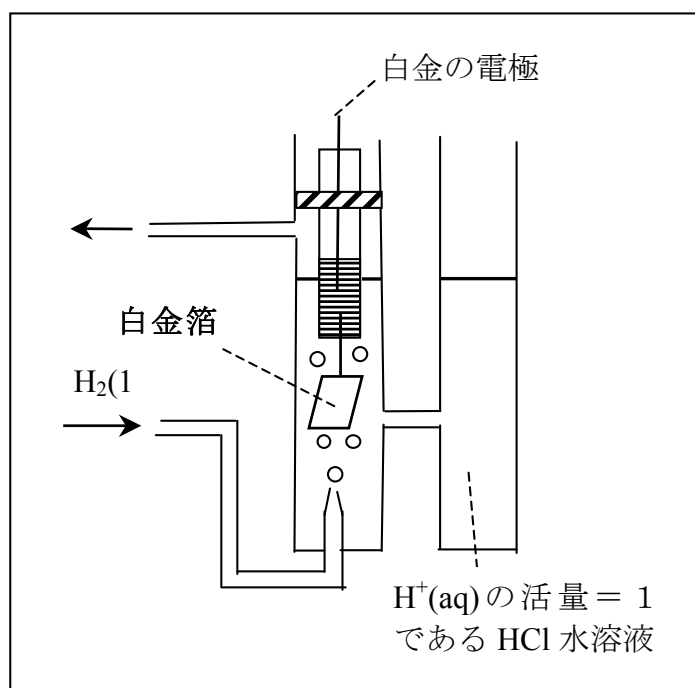


図 10-1. 標準水素電極

常に、標準水素電極系は左側に、任意の個別電極系は右に置いて考えることにすると、電極の配置は



となる. (§ 9-35), (§ 10-65)で、 $A^{(1)}|B|S_1|S_2|C|A^{(2)}$ の電極構成での「電極 A(2)の

電極 A(1)に対する電位差」は、

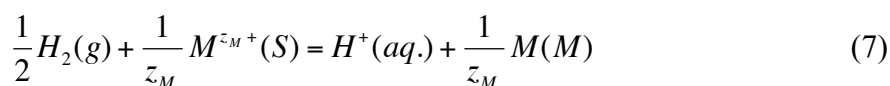
$$(\phi^{(A2)} - \phi^{(A1)}) = -(\tilde{\mu}_e^{(C)} - \tilde{\mu}_e^{(B)})/F = -\Delta G/F \quad (\S 9-35)$$

となることを示した。ΔGは、二つの電極表面／電解質溶液中での正味の化学反応に対応する。即ち、1モルの電子の授受により電子は相殺される形で表現した二つの電極系での化学反応のΔGである。

(§ 9-32), (§ 9-33), (§ 9-35)を、標準水素電極を左側に置いた(5)の電極構成、 $A^{(1)}|Pt|H_2(1atm)|H^+(a=1, S1)|S2|M|A^{(2)}$ 、に当てはめれば、電位とΔGの関係が得られる。

$$\phi^{(M)} - \phi^{(SHE)} = -(\tilde{\mu}_e^{(M)} - \tilde{\mu}_e^{(SHE)})/F = -\Delta G_{(M/SHE)}/F \quad (6)$$

1モルの電子をやり取りする正味の化学反応とその $\Delta G_{(M/SHE)}$ は、



$$\Delta G_{(M/SHE)} = (\mu_{H^+}^{(S1)} - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^{(G)}) + (\mu_M^{(M)} - \mu_{M^{z_M+}}^{(S2)})/z_M \quad (8)$$

である。(6)の起電力は前節で述べたように測定ができる。ただし、標準水素電極の標準の意味は「水素ガスは1気圧、水溶液の水素イオンの活量=1」の条件に固定されていることを言う。だから、(6)~(8)は、そのことを表現する必要がある。その為には、各化学種の化学ポテンシャルを標準化学ポテンシャルと活量で表現し、ここに上記の条件を持ち込む必要がある。

### 3) 標準化学ポテンシャルと活量

Gibbs の化学ポテンシャルは、標準化学ポテンシャル(standard chemical potential)と活量(activity)を用いて表現できる。熱力学においては、一般に、温度 T, 圧力 P の下での相 α における移動成分 k の化学ポテンシャルを

$$\mu_k^{(\alpha)}(T,P) = \mu_k^{0(\alpha)}(T,P) + RT \ln a_k^{(\alpha)} \quad (9)$$

と表現する。これは、理想混合ガス成分の化学ポテンシャルの理論式を一般化したものである(この導出は熱力学のテキスト<sup>15, 17</sup>など参照されたい)。理想混合ガスでは、成分 k の活量(activity)は k のモル分率  $x_k$  となり、次元を持たない変数となる。これは熱力学的濃度に当たる。モル分率  $x_k = 1$ 、即ち、活量 = 1 で

は,

$$\mu_k^{(g)}(T,P) = \mu_k^{0(g)}(T,P) + RT \ln x_k^{(g)} = \mu_k^{0(g)}(T,P) \quad (10)$$

となるから、標準化学ポテンシャルは成分  $k$  のみの純粋ガスの化学ポテンシャル、即ち、純粋ガス  $k$  のモル当たりの  $G$  (Gibbs free energy)である。

このように、標準化学ポテンシャルは、活量( $a$ )= 1 に対応する状態をあらかじめ約束しておき、その状態での標準化学ポテンシャルを定めておく。熱力学は、固相、液相、ガス相、電解質溶液の溶質、電解質溶液の溶媒 (水)、などを扱うが、これらの成分の標準化学ポテンシャルの指定状態、即ち、活量( $a$ )= 1 の状態、は同じではないので注意が必要である。

- i) 純物質である金属  $M$  の活量は常に  $a_M^{(M)} = 1$  と定義する。純粋金属の標準化学ポテンシャルは、その金属  $M$  のモル当たりの  $G$  (Gibbs free energy)である。
- ii) 水素ガスなどのガス成分の化学ポテンシャルは、フガシティー ( $f$ ) を用いて次の様に表現できるが、1 気圧程度の低圧では、これを分圧 ( $P$ ) に置き換えることができる (この導出も熱力学のテキスト<sup>15, 17</sup>など参照のこと)。

$$\begin{aligned} \mu_{H_2}^{(g)}(T,P) &= \mu_{H_2}^{*(g)}(T,P = 1atm) + RT \ln f_{H_2} \\ &= \mu_{H_2}^{*(g)}(T,P = 1atm) + RT \ln P_{H_2} \end{aligned} \quad (11)$$

上付きの\*は全圧が1気圧であることを意味する記号である。水素ガスの分圧値  $P_{H_2}$  が1気圧であると、その数値のみを代入すれば、

$$\mu_{H_2}^{(g)}(T,P) = \mu_{H_2}^{*(g)}(T) \quad (P = 1atm). \quad (12)$$

である。全圧が1気圧で、ガスの分圧も1気圧である状態の化学ポテンシャルを標準化学ポテンシャルに採用する。1気圧である純粋ガス1モル当たりの  $G$  (Gibbs free energy)を意味する。標準水素電極では、1気圧の水素ガスを白金箔に吹き付けているので、この水素ガスの化学ポテンシャルは、(12)の標準化学ポテンシャルに該当する。

- iii) 電解質溶液の溶質である  $M^{z+}$  の活量  $a_{M^{z+}}^{(S)}$  は次のように指定する。

$$a_{M^{z+}}^{(S)} = \gamma_{M^{z+}}^{(S)} \cdot m_{M^{z+}}^{(S)} \quad (13)$$

として、活量を活量係数と重量モル濃度値で表現して、 $m_{M^{z+}}^{(S)} \rightarrow 0$  の状態、即ち、

理想希薄溶液の溶質を考えると  $a_{M^{z+}}^{(S)} = \gamma_{M^{z+}}^{(S)} \cdot m_{M^{z+}}^{(S)} \rightarrow m_{M^{z+}}^{(S)}$  となる。この理想希薄溶液溶質の状態 ( $\gamma_{M^{z+}}^{(S)} = 1$ ) を  $m_{M^{z+}}^{(S)} = 1$  (mol/kg) まで外そうした仮想的状態を活量 = 1 である標準化学ポテンシャル  $\mu_{M^{z+}}^{\oplus, (S)}$  の状態に指定する。  $\mu_{M^{z+}}^{0, (S)}$  と記さないのは、「上付きの 0」は、純物質の場合に使用するので、上記の仮想的状態とは区別して表現したいからである。通常は  $\oplus$  ではなく、 $\ominus$  (プリモソル) 印を使用するが、ここではフォントの都合上  $\oplus$  と記している。「標準水素電極では、水溶液の水素イオンの活量 = 1」との条件は、 $H^+$  イオン に対して、理想希薄溶液溶質の標準化学ポテンシャル  $\mu_{H^+}^{\oplus, (S)}$  を採用していることを意味する。 $\gamma_{H^+}^{(S)} = 1$  を仮定して、 $m_{H^+}^{(S)} = 1$  (mol/kg) まで外そうした仮想的状態での標準化学ポテンシャルである。従って、標準水素電極水溶液中での  $H^+(aq)$  の化学ポテンシャルの値は、(9) で、 $a_{H^+}^{(S)} = m_{H^+}^{(S)} = 1$  (mol/kg),  $P = 1$  atm. の標準状態を指定している。故に、これに対応する水素イオンの化学ポテンシャルは、

$$\mu_{H^+}^{(S)}(T, P) = \mu_{H^+}^{\oplus, (S)}(T) \quad (P = 1 \text{ atm.}) \quad (14)$$

仮想的状態での標準化学ポテンシャルになっている。純物質の標準化学ポテンシャルの指定内容とは全く異なることに注意。

溶液に存在する金属 M のイオン  $M^{z+}$  も、 $H^+(aq)$  と同じようにして標準状態を考えるので、(9) を書き換えて、

$$\mu_{M^{z+}}^{(S2)}(T) = \mu_{M^{z+}}^{\oplus, (S2)}(T) + RT \ln a_{M^{z+}}^{(S2)} \quad (P = 1 \text{ atm.}) \quad (15)$$

となる。全圧が 1 気圧であることは、標準水素電極に付随しているので、この条件は固定されているが、標準水素電極は T (温度) については制限を付けていないので、任意であることに注意。

#### 4) 標準電極電位 (standard electrode potential)

以上の i), ii), iii) の結果を、

$$A^{(1)} | Pt | H_2(1 \text{ atm}) | H^+(a=1, S1) | S2 | M | A^{(2)} \quad (15)$$

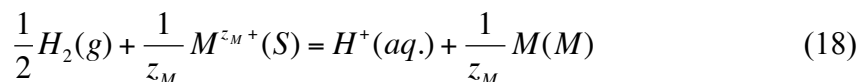
として、(8) に使うと、1 モルの電子をやり取りする正味の化学反応は、電子を Pt 電極に出す反応 (酸化反応)、



と、電子を受け取る反応（還元反応），



の二つの和となる：



その  $\Delta G_{(M/SHE)}$  は，

$$\begin{aligned} \Delta G_{(M/SHE)} &= (\mu_{H^+}^{\oplus(S1)} - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^{*(g)}) + (\mu_M^{0(M)} - \mu_{M^{z_M+}}^{\oplus(S2)} - RT \ln a_{M^{z_M+}}^{(S2)}) / z_M \\ &= \{(\mu_{H^+}^{\oplus(S1)} - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^{*(g)}) + (\mu_M^{0(M)} - \mu_{M^{z_M+}}^{\oplus(S2)}) / z_M\} - (1/z_M) RT \ln a_{M^{z_M+}}^{(S2)} \quad (19) \end{aligned}$$

と表現できる．  $\{ \}$  で括った部分は全て標準化学ポテンシャルであるから，これらを特別な条件での正味の反応の  $\Delta G$  の値として，

$$\Delta G_{M/SHE}^0 = (\mu_{H^+}^{\oplus(S1)} - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^{*(g)}) + (\mu_M^{0(M)} - \mu_{M^{z_M+}}^{\oplus(S2)}) / z_M \quad (20)$$

上付きの 0 を付して区別する．  $\Delta G_{M/SHE}^0$  は，(19)で， $a_{M^{z_M+}}^{(S2)} = 1$  の場合である．

(6)の電位差も， $\Delta G_{M/SHE}^0$  に対応することを示す為に，上付きの 0 を付けることにする．

$$E^0 = (\phi^{(M)} - \phi^{(SHE)})^0 = -(\tilde{\mu}_e^{(M)} - \tilde{\mu}_e^{(SHE)})^0 / F = -\Delta G_{M/SHE}^0 / F \quad (21)$$

この電位差  $E^0$  が，標準水素電極（SHE）に対する電極 M の標準電極電位であり， $\Delta G_{M/SHE}^0$  は 1 モルの電子をやり取りする正味の化学反応に対する値である．通常は，25°Cにおける  $E^0$  の値が表にまとめられている．次頁の表はそのような数値の例である．表での電極反応は，全て還元反応になっていることに注意．

(19)での  $\Delta G_{M/SHE}$  は，

$$\Delta G_{M/SHE} = \Delta G_{M/SHE}^0 - (1/z_M) RT \ln a_{M^{z_M+}}^{(S2)} \quad (22)$$

と書ける．この両辺を(-F)で割った結果を  $E$  と書くと，

$$E = -\{(\mu_{H^+}^{\oplus(S1)} - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^{*(g)}) + (\mu_M^{0(M)} - \mu_{M^{z_M+}}^{\oplus(S2)}) / z_M\} / F + (RT \ln a_{M^{z_M+}}^{(S2)}) / (z_M F)$$

$$E = E^0 + (RT \ln a_{M^{z_M}^{+}}^{(S2)}) / (z_M F) \quad (23)$$

である。活量の値が1でない場合は、Eの値は標準電極電位  $E^0$  の値からずれることを意味する。

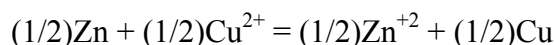
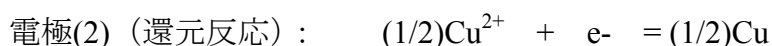
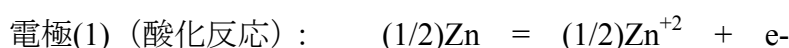
水溶液中における標準電極電位 (25°C) の例

電極反応	$E^0$ (V)	電極反応	$E^0$ (V)
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.045	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0.7991
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2.925	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2 \text{Br}^-$	+1.0652
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2.92	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	+1.188
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2.84	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2 \text{Cl}^-$	+1.3583
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.714	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1.52
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.356	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	+1.83
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1.676		
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1.18		
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.7626	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2(\text{g})$	-0.8281
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.744	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$	-0.475
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.44	$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{NH}_3(\text{aq})$	-0.0922
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0.1375	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0.036	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	$\equiv 0$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.36
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0.15	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	+0.159	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.763
$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.2223		
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0.340		
$\text{I}_2 + 2e^- = 2 \text{I}^-$	+0.5355		
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0.771		

$\text{A}^{(1)}|\text{Pt}|\text{H}_2(1\text{atm})|\text{H}^+(\text{a}=1)|\text{電極}|\text{A}^{(2)}$ を前提にした時、標準状態における  $\text{A}^{(2)}$  の  $\text{A}^{(1)}$  に対する電位差。電極を導線で結んで起る電極反応の自発的変化の方向は、 $E^0 > 0$  の場合は、正方向 (左→右)。  $E^0 < 0$  の場合は、逆方向 (左←右)。

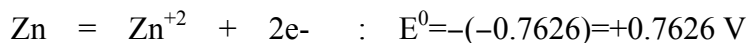
上記の 25°Cにおける  $E^0$  の値の表から、Daniel 電池の平衡起電力を求めてみよう。

Daniel 電池における電子1モルをやり取りする正味の化学反応は、

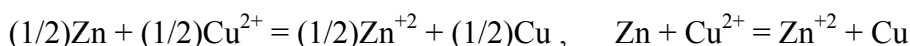




表の電極反応は全て還元反応で書かれている。Cu 電極の場合はそのままで良いが、Zn 電極については、表の逆表現にして用いなければならない。Zn の電極反応は逆にして使うから、負符号をつける。



上記の電子 1 モルをやり取りする正味の化学反応には(1/2)の係数が付いているが、それを理由に  $E^0$  の値も(1/2)倍することは誤りである。 $E^0$  は示強変数であり、示量変数ではないからである。 $E^0 = -\Delta G_{M/SHE}^0 / F$  (21)における示量変数は  $\Delta G_{M/SHE}^0$  であり、これは 1 モルの電子を相殺する形での正味の化学反応に対応している。もし  $n$  モルの電子を相殺する形で正味の化学反応を考えた場合は、 $E^0 = -\Delta G_{M/SHE}^0 / (nF) = -(\Delta G_{M/SHE}^0 / n) / F$  となるが、 $\Delta G_{M/SHE}^0$  自体が 1 モルで考えた場合の  $n$  倍になっているので、1 モルの場合の式(21)と同じになる。従って、正味の反応を



の何れに表現しようとも、標準状態の起電力は

$$E^0 = 0.7626 + 0.340 = 1.1026 \text{ (V)}$$

である。電極液の  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  の活量が 1 ではない場合は (23) の  $E = E^0 + (RT \ln a_{M^{z_M}^{(S)}}^{(S)}) / (z_M F)$  を使う。Zn 極は酸化反応電極として使用しているので表の反応とは逆であるから、負符号を付けて

$$-E_{(\text{Zn})} = -E^0 - RT \ln a(\text{Zn}^{2+}, \text{aq}) / (2F)$$

Cu 電極の反応は還元反応で表での電極反応であるから、

$$E_{(\text{Cu})} = E^0 + RT \ln a(\text{Cu}^{2+}, \text{aq}) / (2F)$$

これらの和を作れば、 $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  の活量が 1 ではない場合のダニエル電池の起電力値は、

$$E = E^0 - \frac{1}{2F} RT \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+}, \text{aq})}{a(\text{Cu}^{2+}, \text{aq})}$$

$$E^0 = 0.7626 + 0.340 = 1.1026 \text{ (V)}$$

となる。