

# 化学平衡



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

$$\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow \mu_A + 2\mu_B = 3\mu_C + 4\mu_D$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

$$-(3\mu_C^\ominus + 4\mu_D^\ominus - \mu_A^\ominus - 2\mu_B^\ominus) = RT \ln \frac{a_C^3 a_D^4}{a_A a_B^2}$$

$$-\Delta_r G^\ominus = RT \ln K$$

# 酸化還元・電気化学

化学種が電荷(+,-)を持ったら？

イオンが反応するとき  
化学ポテンシャルはどうなる？

電流：速度論

電位：平衡論

リチウムイオン電池、燃料電池の基礎

電荷と電位だけを

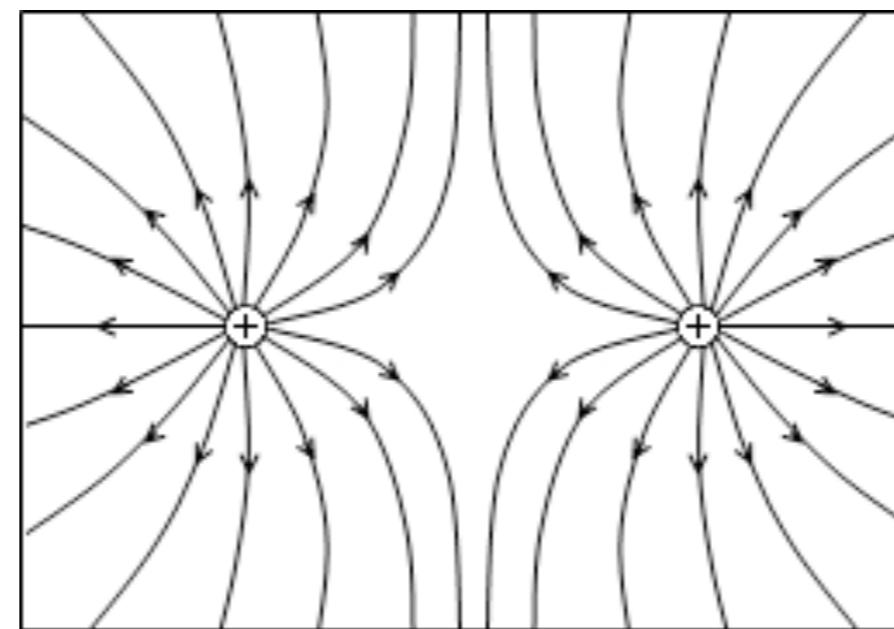
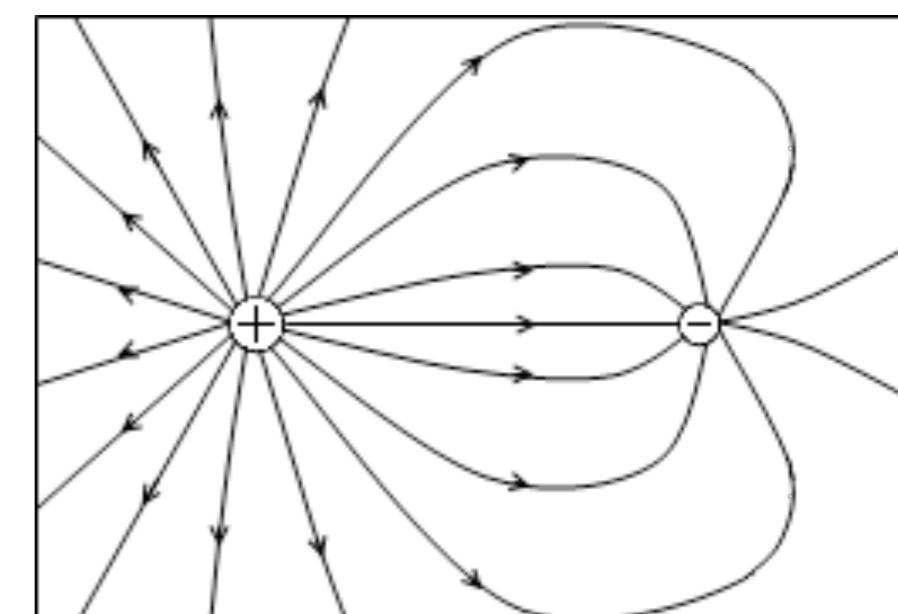
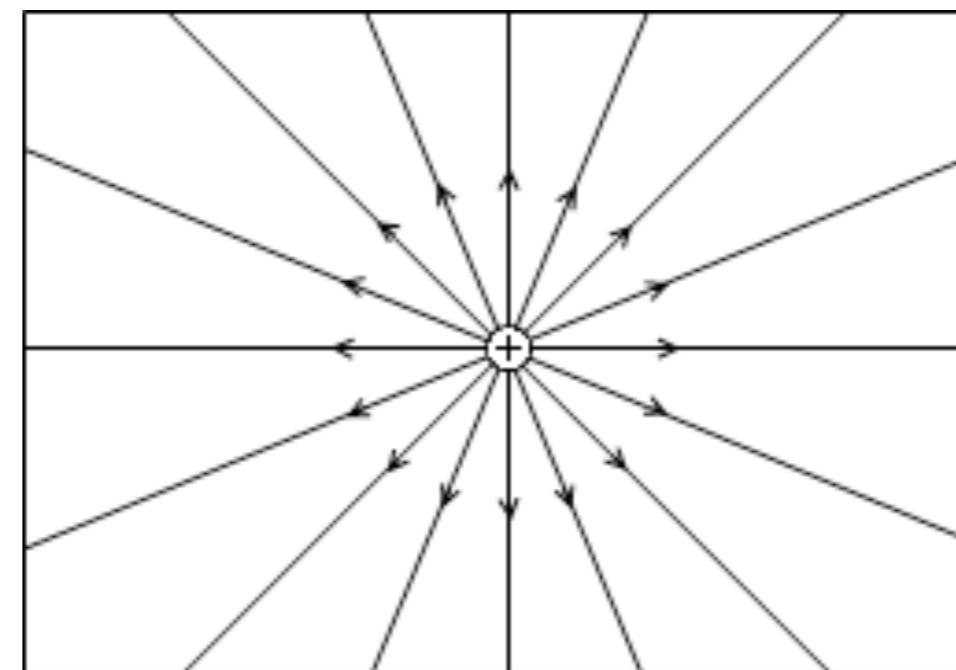
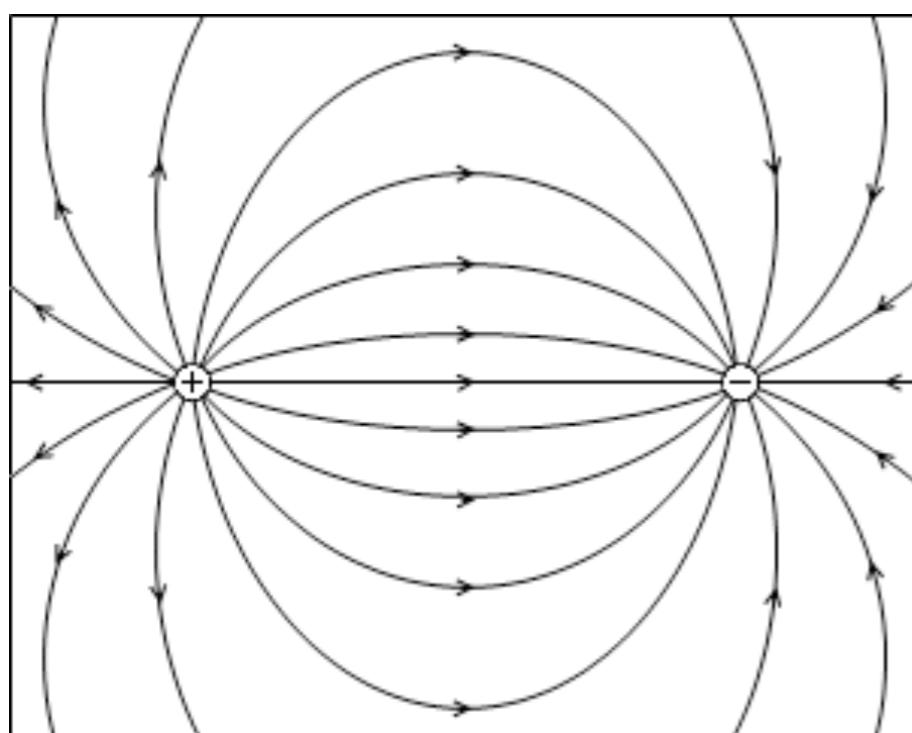
加えればOK

charge potential

電気化学ポテンシャル

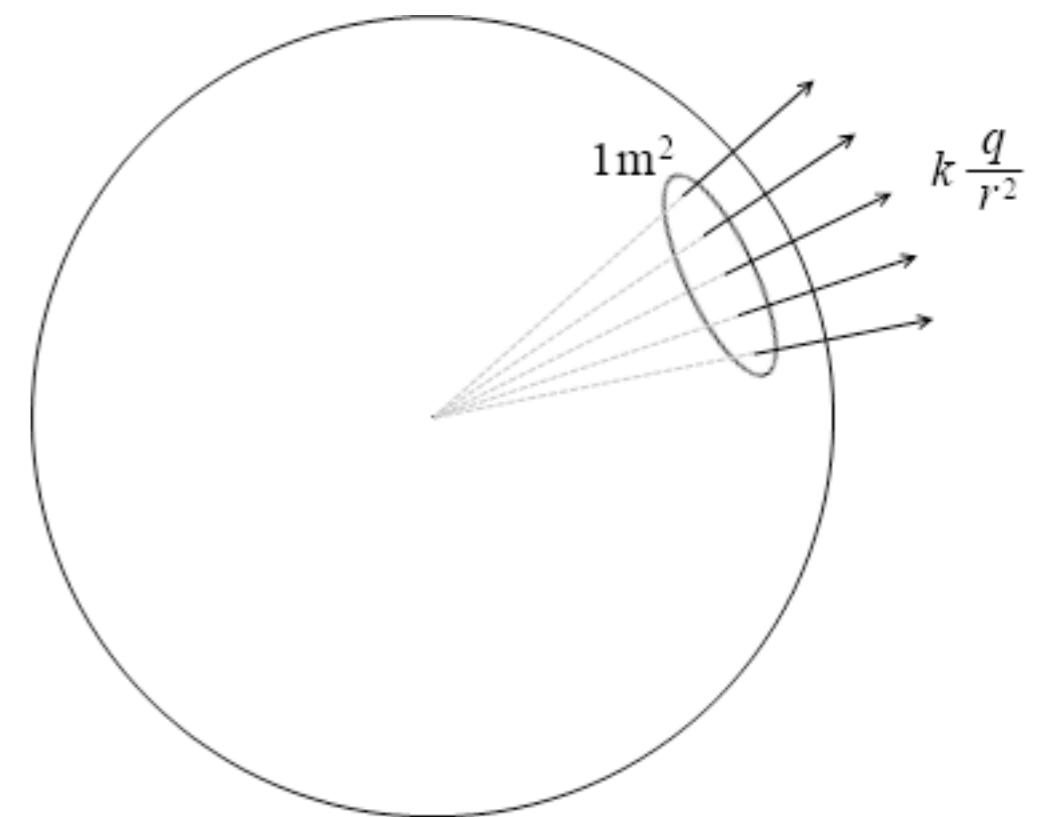
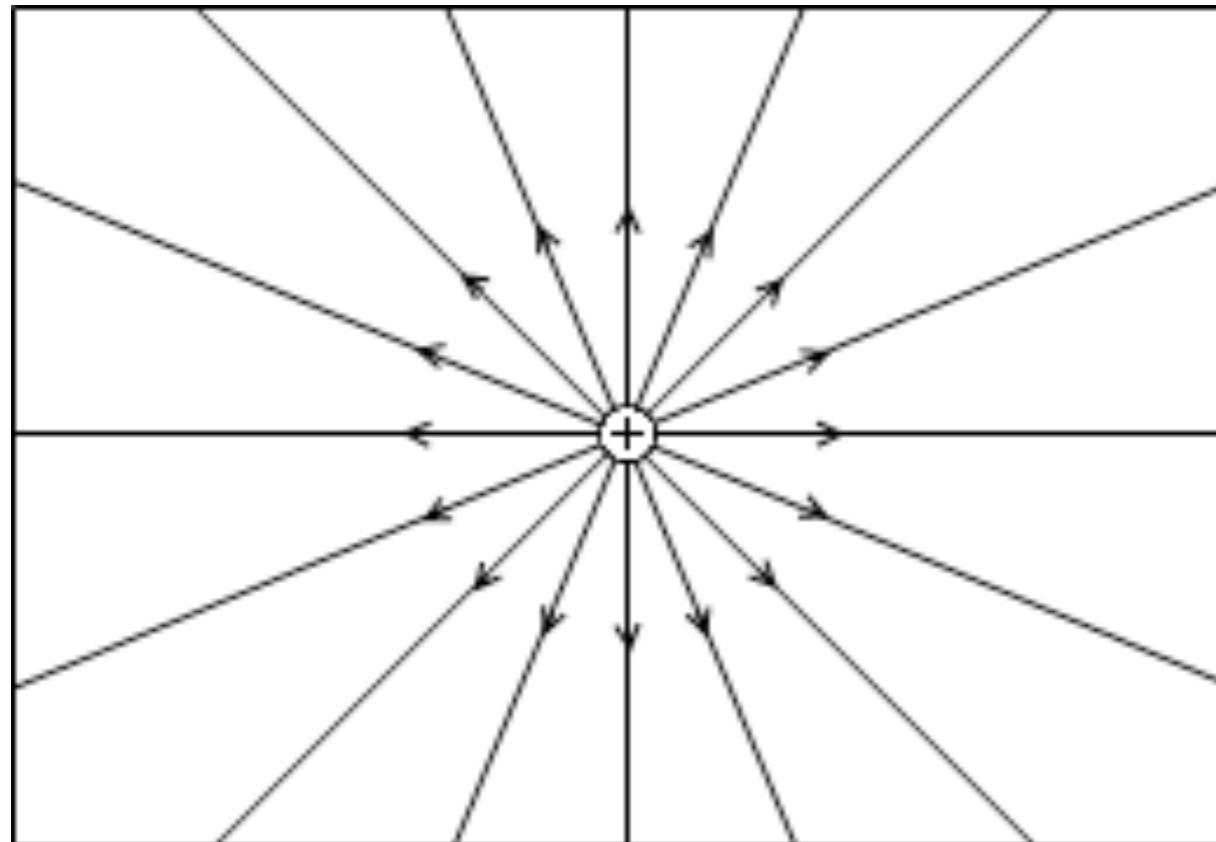
electrochemical potential

# 電氣力線



電気力線は1[C]の正電荷から、 $1/(\epsilon_0\epsilon)$ 本発生する。

$$q[\text{C}] \text{からの電気力線の本数} = \frac{q}{\epsilon_0\epsilon}$$



電気力線の密度が電場の強さになる

点電荷から  $r[\text{m}]$  離れた点の電場は、電気力線を半径  $r$  の球の表面積で割ったものになる。

$$\text{電場 } E = \frac{q}{\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{4\pi r^2}$$

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (237)$$

この式は、 $dV$  にある電荷  $\rho$  から出る電気力線の数は  $\rho/(\epsilon_0 \epsilon)$  であることを意味している。ただし、界面・表面では誘電率が不連続になることが多く、電気力線の数も不連続になる。この不便さを解消するために電束を新たに定義し、その密度  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}$  で定義する。微少体積  $dV$  から出る電束は、誘電率には依存せず電荷  $\rho$  に比例することになり、界面での電束密度は連続につながる。上記の式は

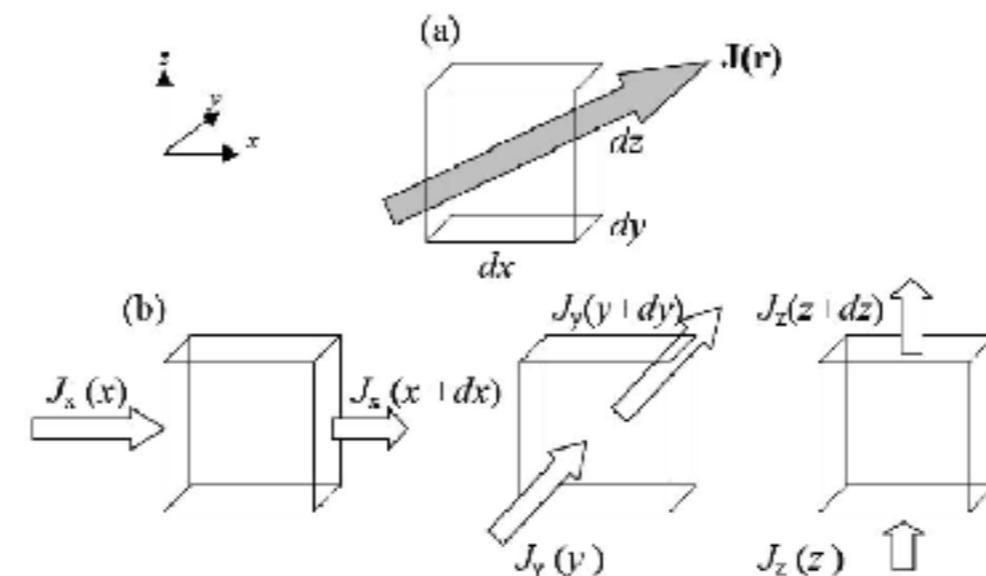
$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho(\mathbf{r}) \quad (238)$$

となり、電気二重層を考慮する場合はこの式が基本となる。

$$\operatorname{div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0 \epsilon}$$

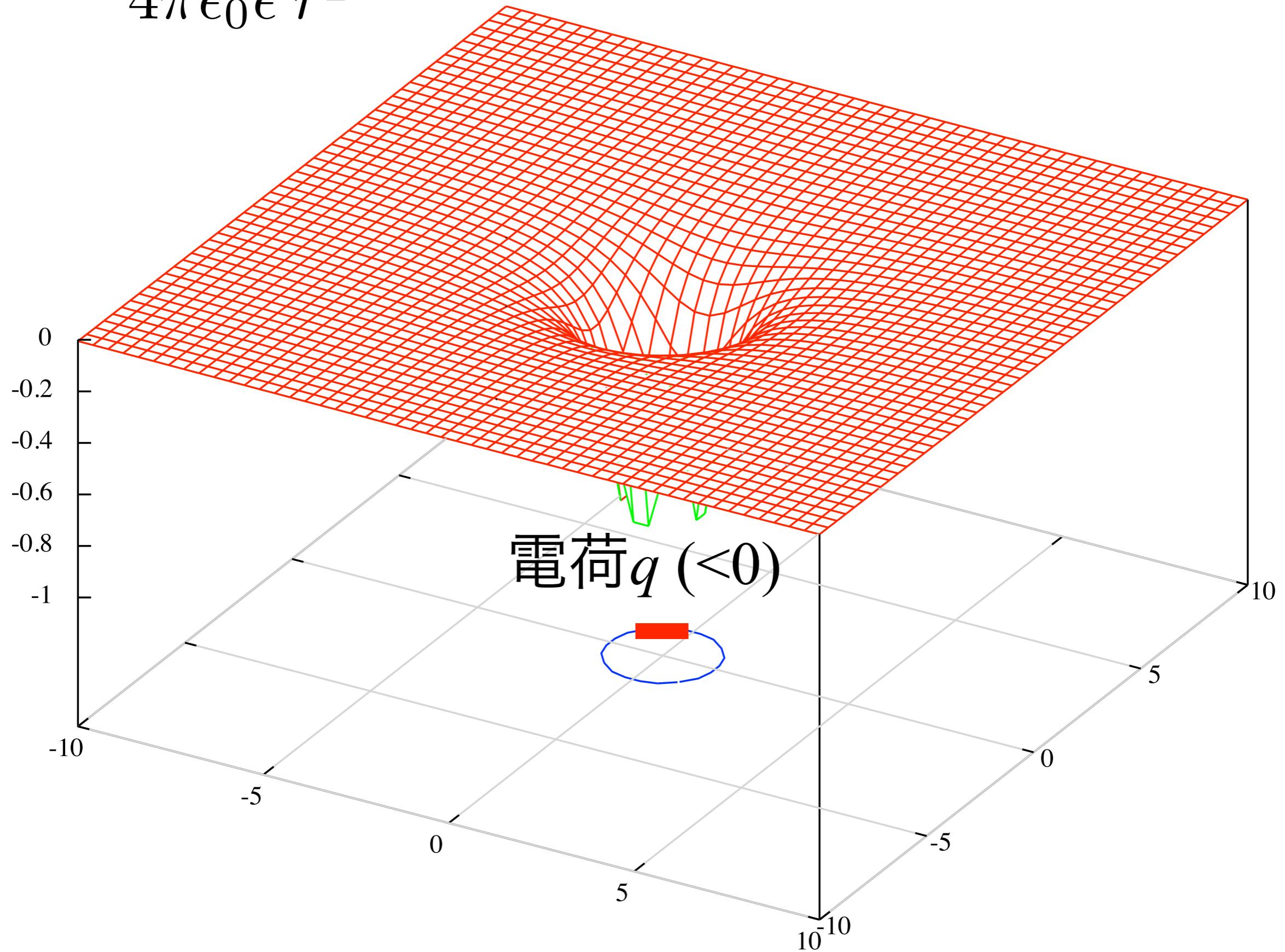
$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}(\mathbf{r})$$

$$\operatorname{div} \mathbf{D}(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho(\mathbf{r})$$



$$E(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r^2}$$

電荷 $q$ が電場を作る



ある電荷（試験電荷） $Q[\text{C}]$

に電荷 $q$ が作った

電場 $E[\text{N C}^{-1}]$ が及ぼす力 $F[\text{N}]$

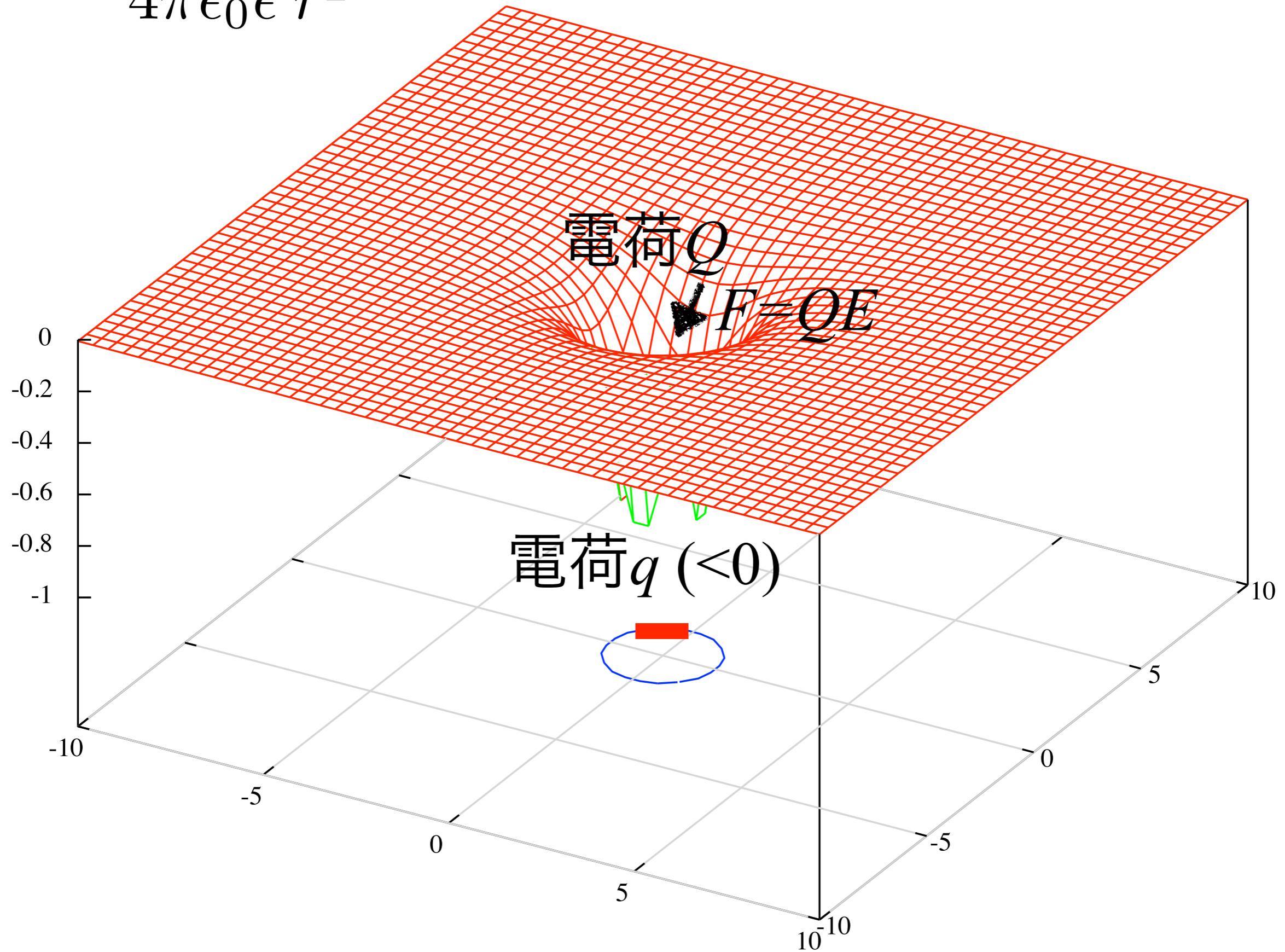
$$F = QE$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{r^2}$$

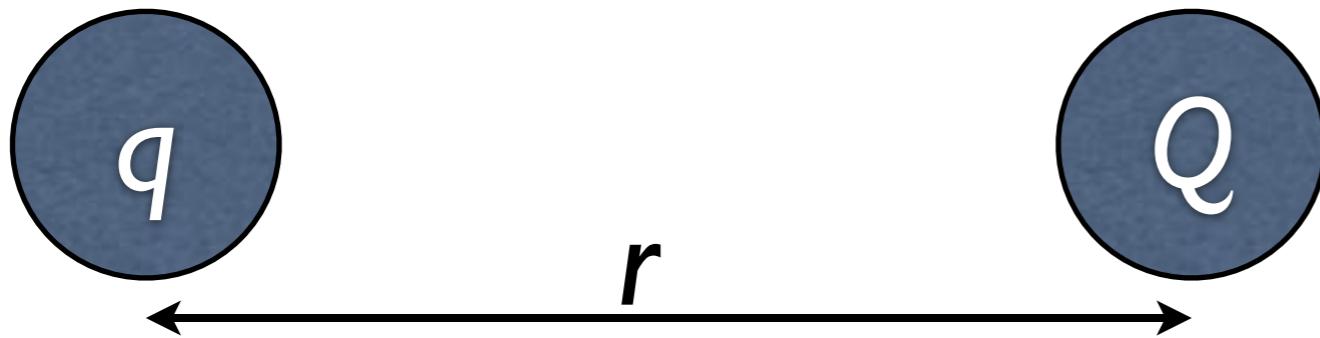
電場 $E[\text{N C}^{-1}] = \text{J m}^{-1} \text{C}^{-1} = \text{C V m}^{-1} \text{C}^{-1} = \text{V m}^{-1}$

$$E(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r^2}$$

電荷 $q$ が電場を作る



# クーロン力(静電気力) Coulomb force



$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{r^2}, \quad \vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$$

↑単位ベクトル

$F$  : force [N] 力

$q, Q$  : charge [C] 電荷 [クーロン]

$r, \vec{r}$  : distance, position vector [m] 距離

$\epsilon_0$  : electric constant [ $\text{F m}^{-1}$ ] 真空の誘電率

$\epsilon$  : dielectric constant [-][無次元] 比誘電率

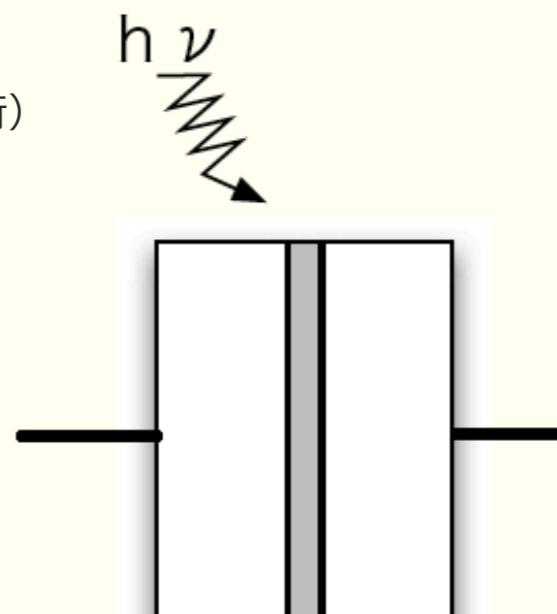
# クーロン？

現在のクーロンの定義はアンペア(A)に基づくもので、1秒間に1Aの電流によって運ばれる電荷（電気量）が1クーロンとなる。

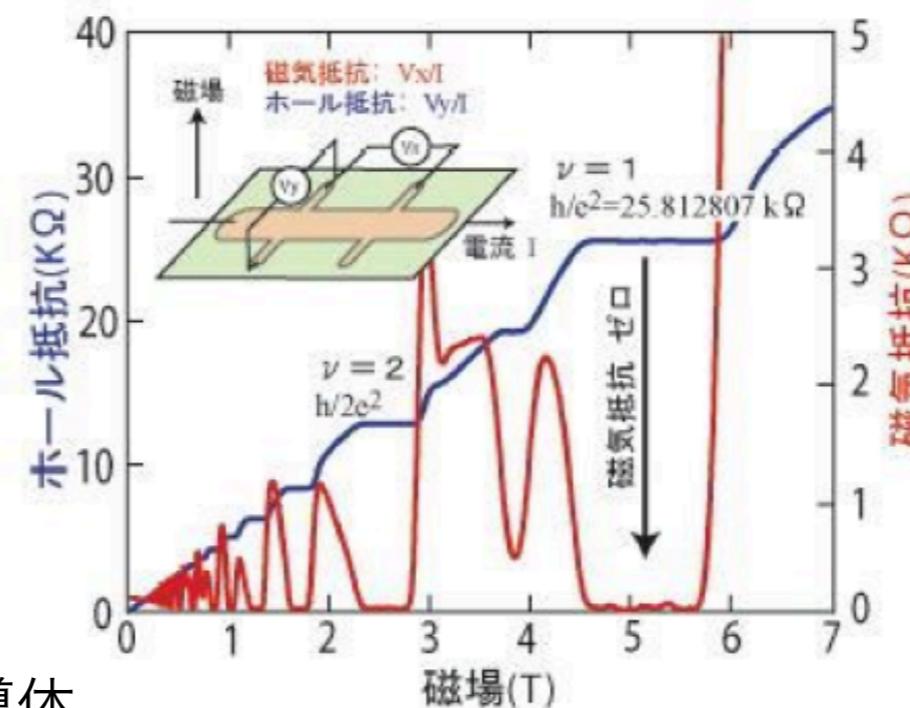
大きさの目安として、一回の落雷の電荷は、約1クーロンといわれている  $1e = 1.602176565 \times 10^{-19} C$

1 A 定義：真空中に1mの間隔で平行に配置された(無限に小さい円形断面積を有する)無限に長い2本の直線状導体のそれぞれを流れ、これらの導体の長さ1 mにつき $2 \times 10^{-7} N$ の力を及ぼしあう一定の電流

マイクロ波  
(周波数の精度10桁)



超伝導体 | 絶縁体 | 超伝導体

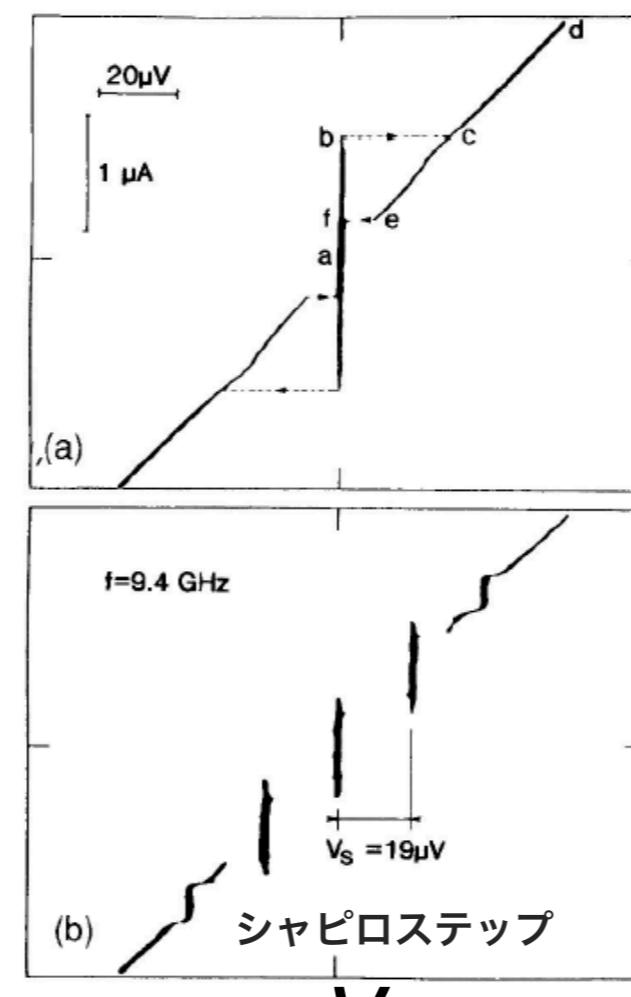
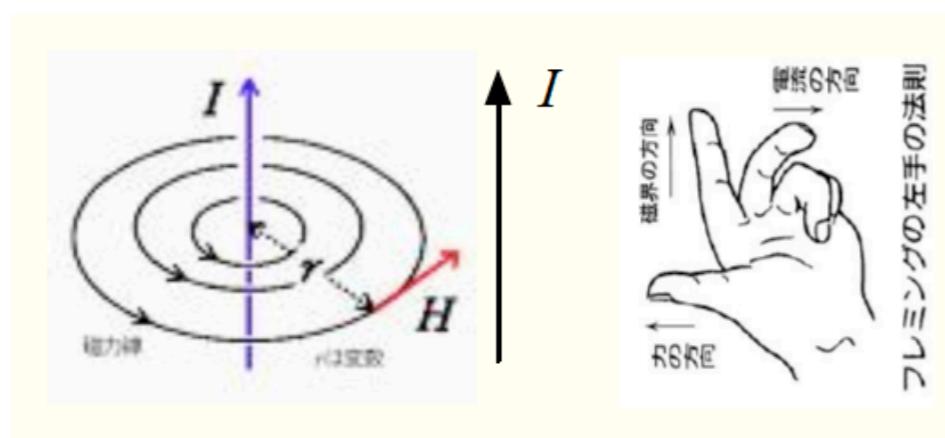


量子素子を  
使った最近  
の定義

Figure 2: 交流ジョセフソン素子, 量子ホール効果素子 (<http://www.ltm.kyoto-u.ac.jp/teijigen/qhe.htm> より)

$$V_n [V] = n \frac{h}{2e} \nu$$

相対標準不確かさ  $6.1 \times 10^{-9}$



$$\rho [\Omega] = \frac{V_y}{I} = \frac{1}{n} \frac{h}{e^2}$$

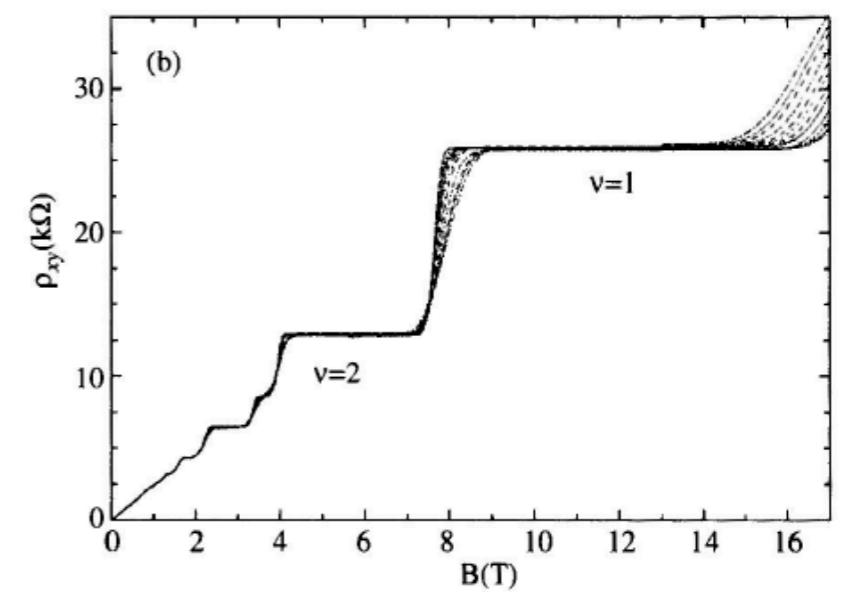
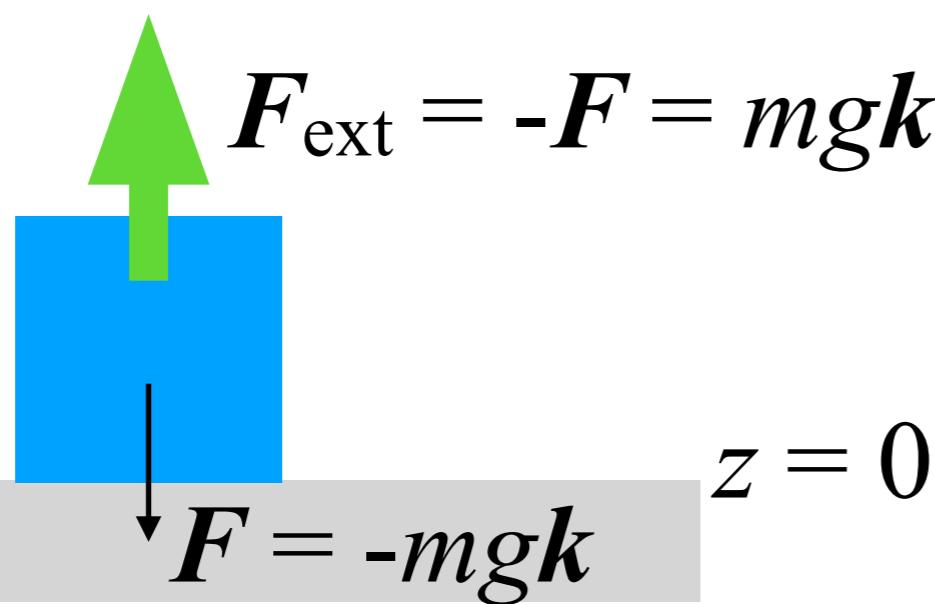


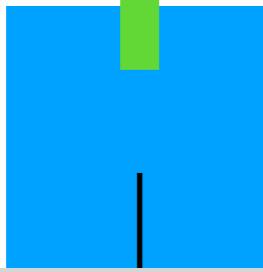
Figure 1: アンペアの定義 (左), 交流ジョセフソン効果 (中), 量子ホール効果 (右)


$$z = h$$





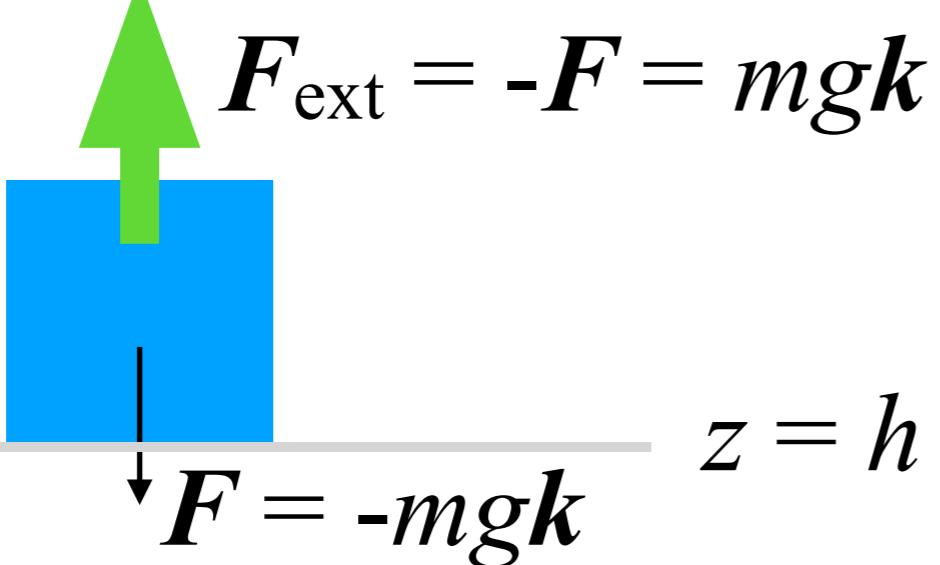
$$F_{\text{ext}} = -F = mgk$$



$$\begin{array}{c} \downarrow \\ F = -mgk \end{array} \quad z = h$$



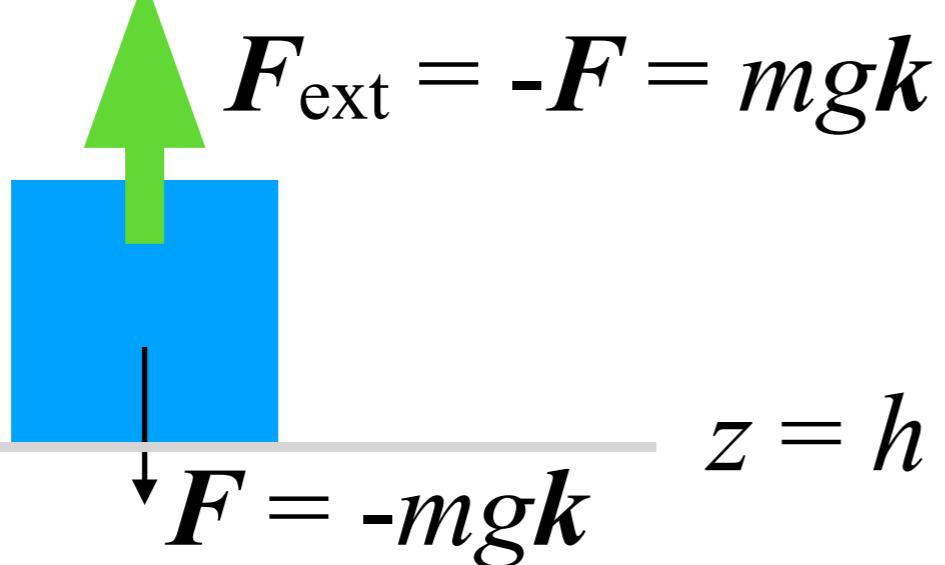
$$z = 0$$



仕事 = 力 × 距離

$$[\text{J}] = [\text{N}] \times [\text{m}]$$

$$z = 0$$



仕事 = 力 × 距離

$$[\text{J}] = [\text{N}] \times [\text{m}]$$

$$z = 0$$

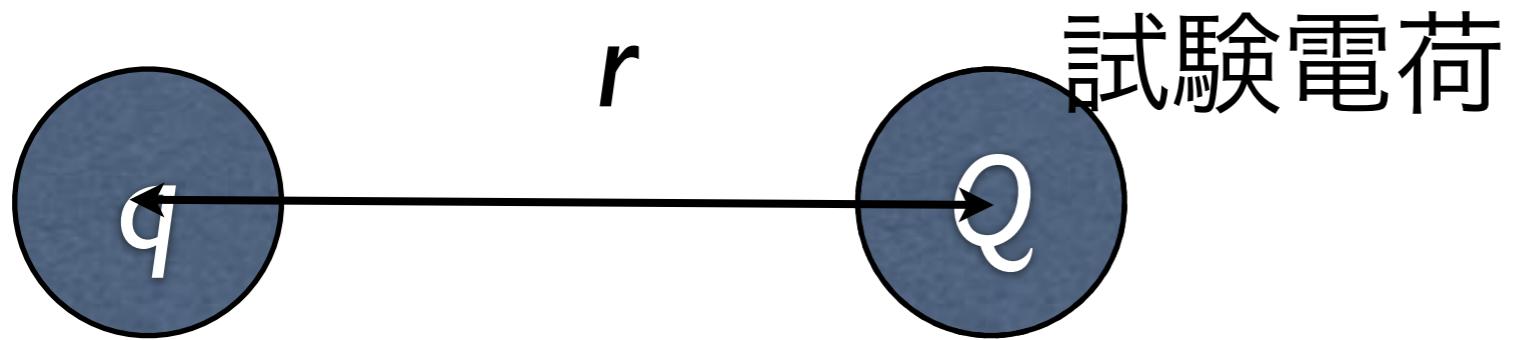
$$W = \int_a^b \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{r}$$

$$W = \int_0^h \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{z}$$

$$= - \int_0^h \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

$$= - \int_0^h -mg \frac{\vec{z}}{z} \cdot \frac{\vec{z}}{z} dz$$

$$= mgh$$



クーロン力

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$$

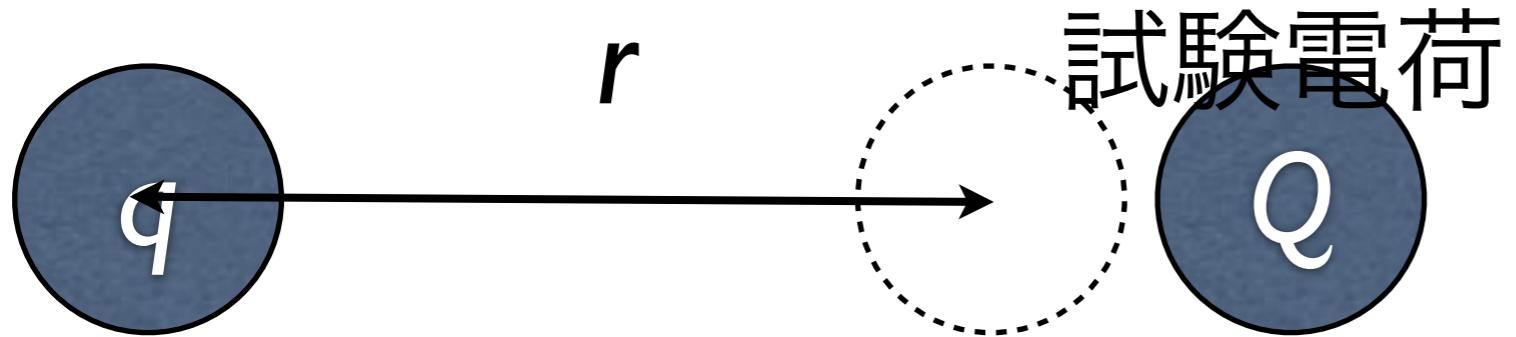
電場

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{Q} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$$

電位

$$\phi \equiv - \int_{+\infty}^r \vec{E} \cdot d\vec{r}' = - \int_{+\infty}^r \frac{\vec{F}}{Q} \cdot d\vec{r}'$$

$$Q\phi = - \int_{+\infty}^r \vec{F} \cdot d\vec{r}'$$



クーロン力

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$$

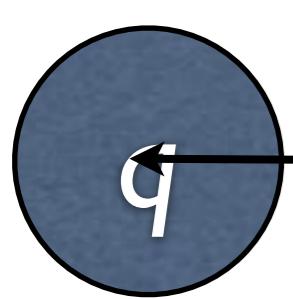
電場

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{Q} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$$

電位

$$\phi \equiv - \int_{+\infty}^r \vec{E} \cdot d\vec{r}' = - \int_{+\infty}^r \frac{\vec{F}}{Q} \cdot d\vec{r}'$$

$$Q\phi = - \int_{+\infty}^r \vec{F} \cdot d\vec{r}'$$



試験電荷

クーロン力

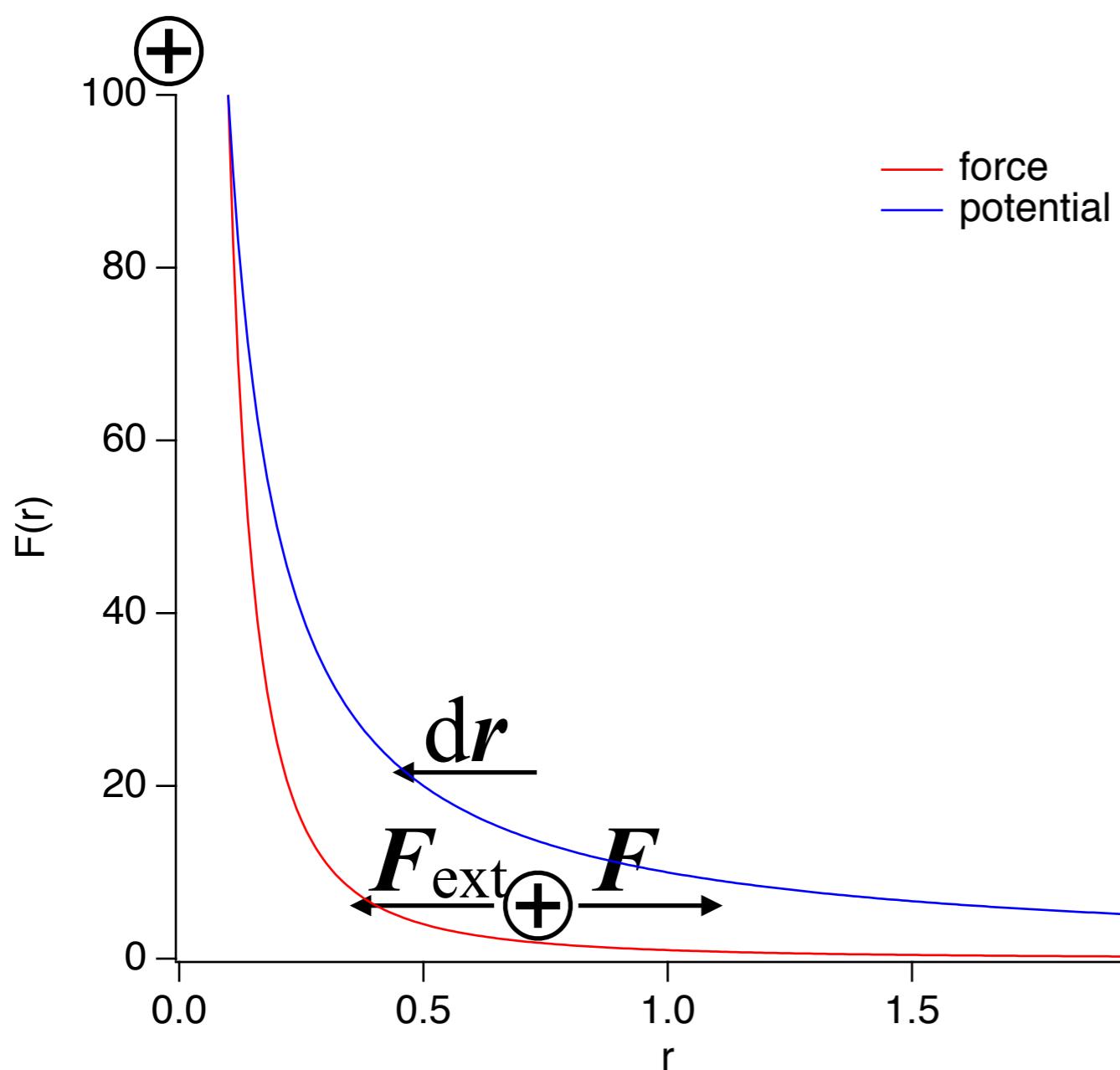
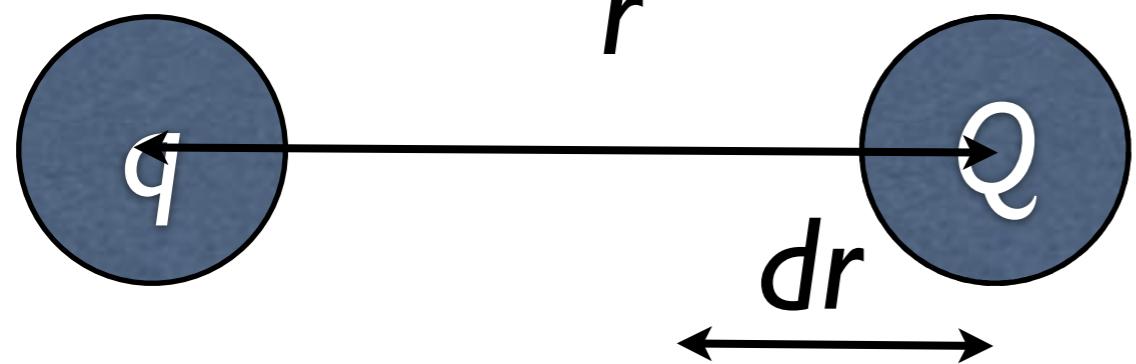
$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$$

電場

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{Q} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$$

電位  $\phi \equiv - \int_{+\infty}^r \vec{E} \cdot d\vec{r}' = - \int_{+\infty}^r \frac{\vec{F}}{Q} \cdot d\vec{r}'$

$$Q\phi = - \int_{+\infty}^r \vec{F} \cdot d\vec{r}'$$



$$W = \int_{+\infty}^r \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{r}'$$

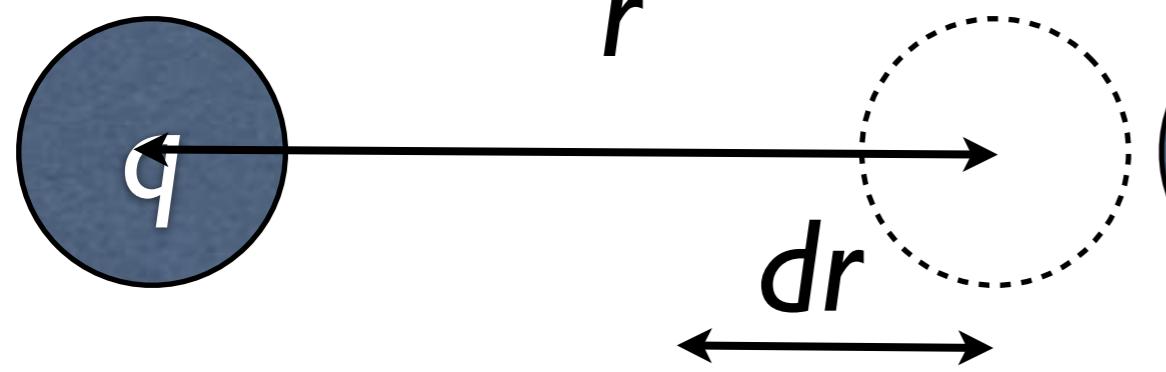
$$= - \int_{+\infty}^r \vec{F} \cdot d\vec{r}'$$

$$= Q\phi(r)$$

仕事 = 力 × 距離

= 電荷 × 電位

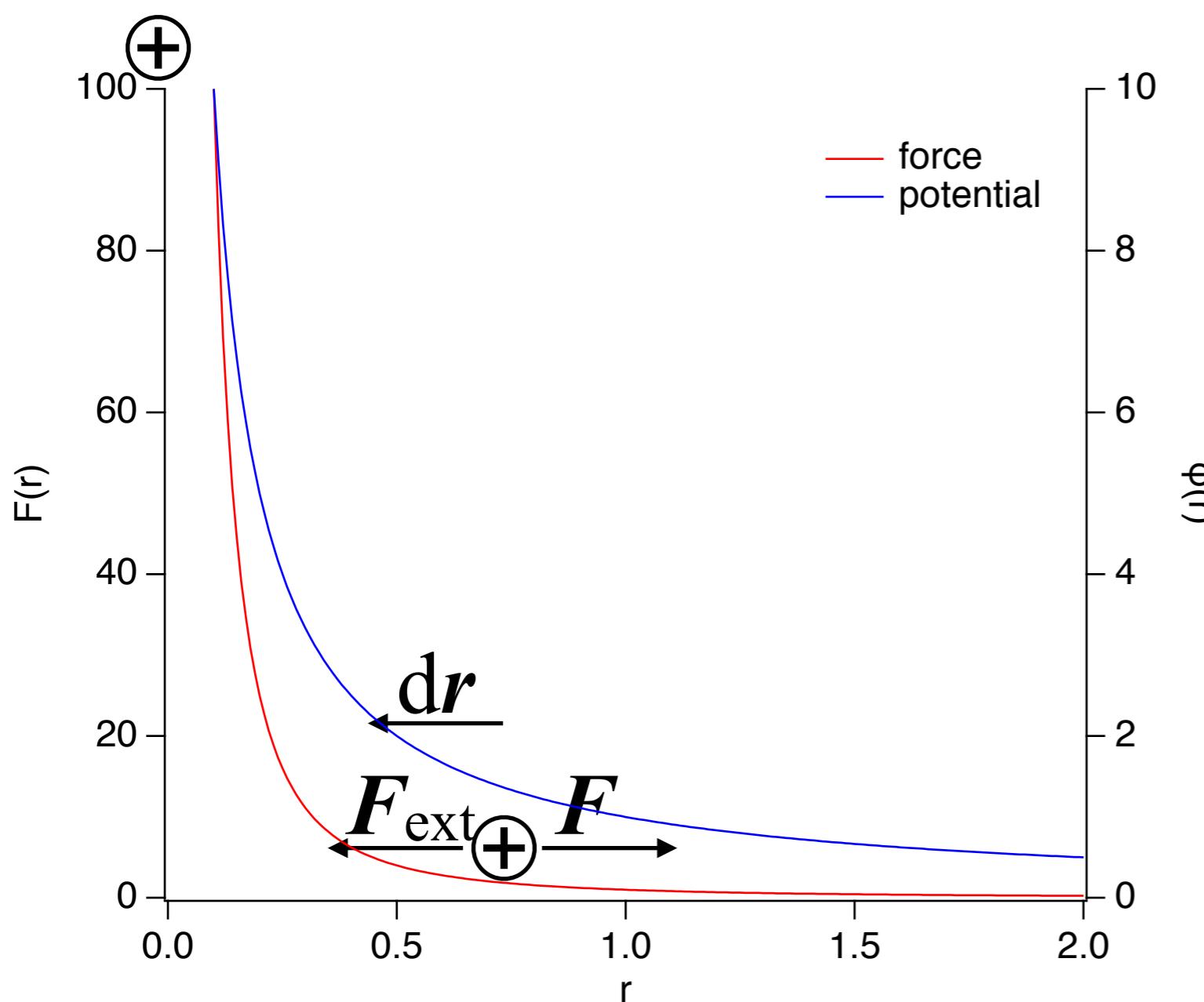
[CV] = [J]



$$W = \int_{+\infty}^r \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{r}'$$

$$= - \int_{+\infty}^r \vec{F} \cdot d\vec{r}'$$

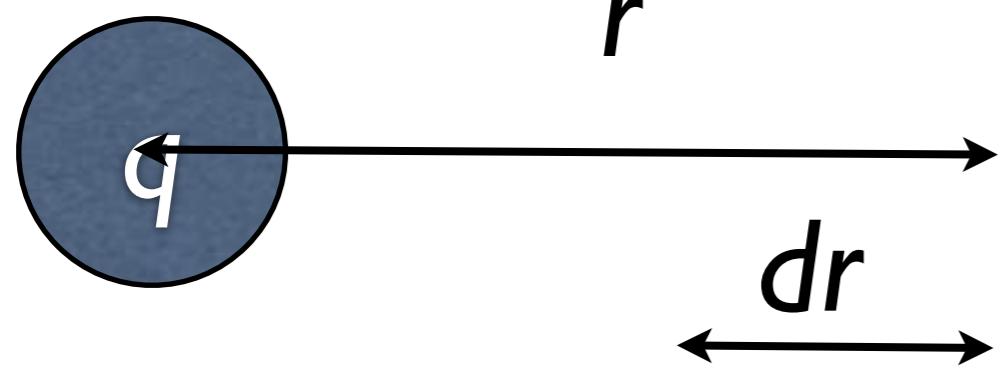
$$= Q\phi(r)$$



仕事 = 力 × 距離

= 電荷 × 電位

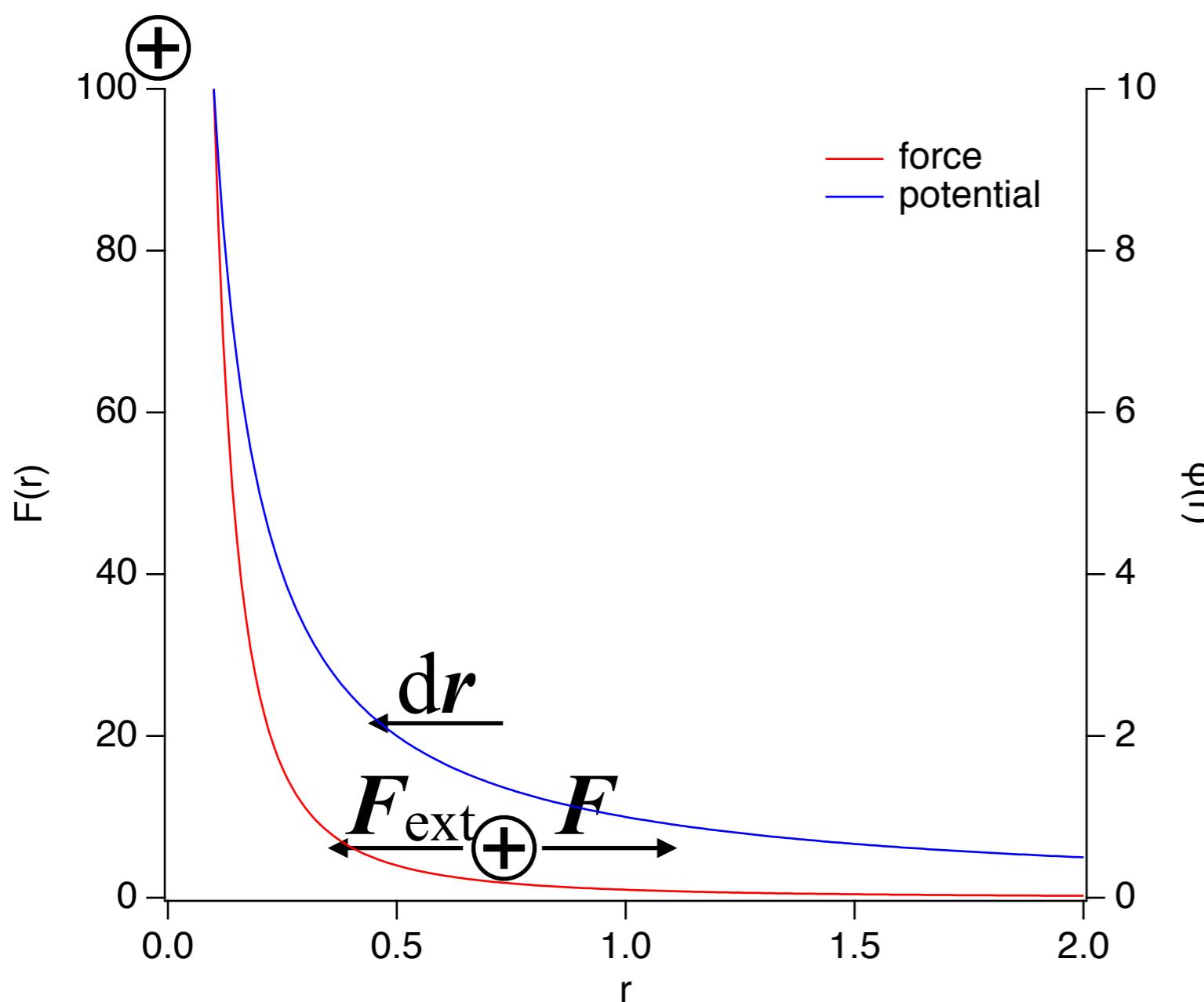
[CV] = [J]



$$W = \int_{+\infty}^r \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{r}'$$

$$= - \int_{+\infty}^r \vec{F} \cdot d\vec{r}'$$

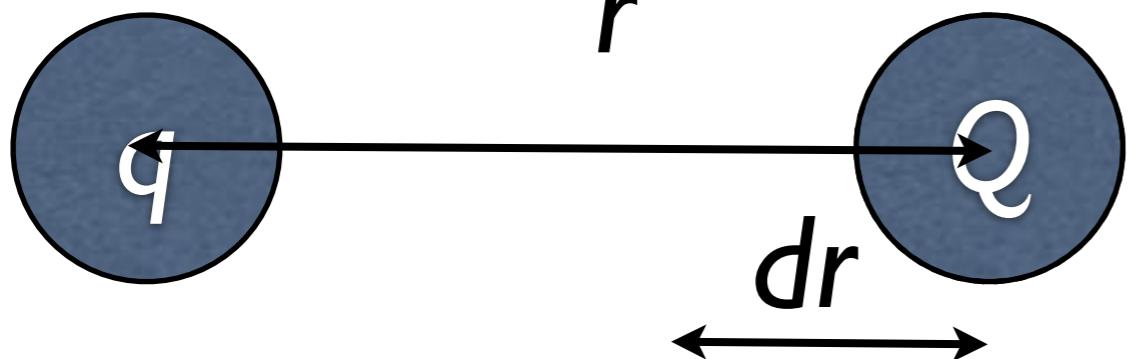
$$= Q\phi(r)$$



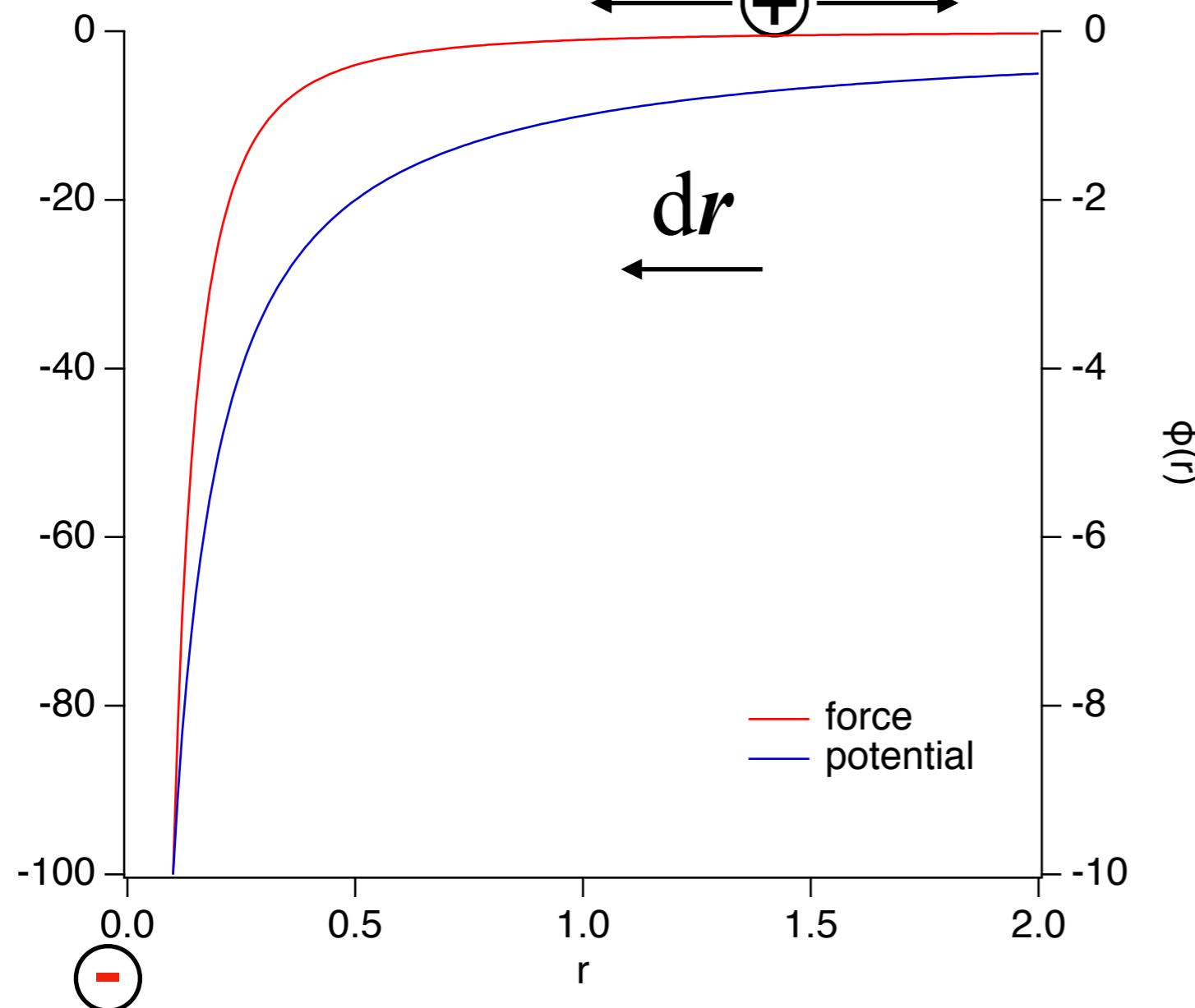
仕事 = 力 × 距離

= 電荷 × 電位

[CV] = [J]



$$\vec{F} + \vec{F}_{\text{ext}}$$



$$W = \int_{+\infty}^r \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{r}'$$

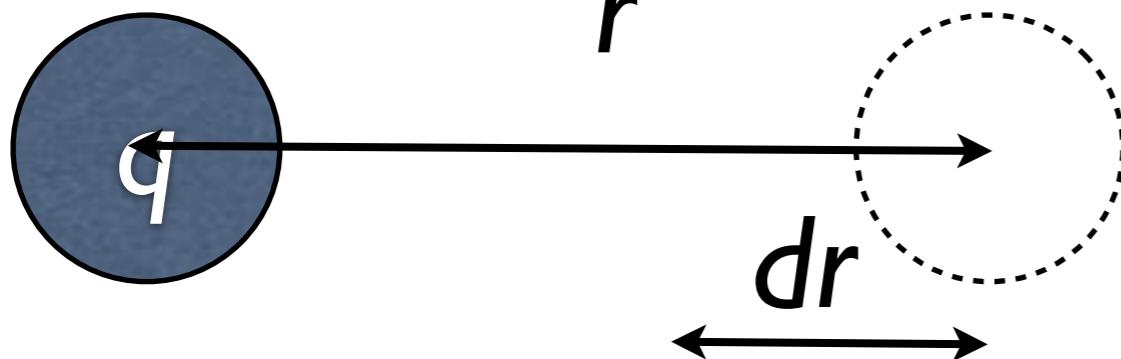
$$= - \int_{+\infty}^r \vec{F} \cdot d\vec{r}'$$

$$= Q\phi(r)$$

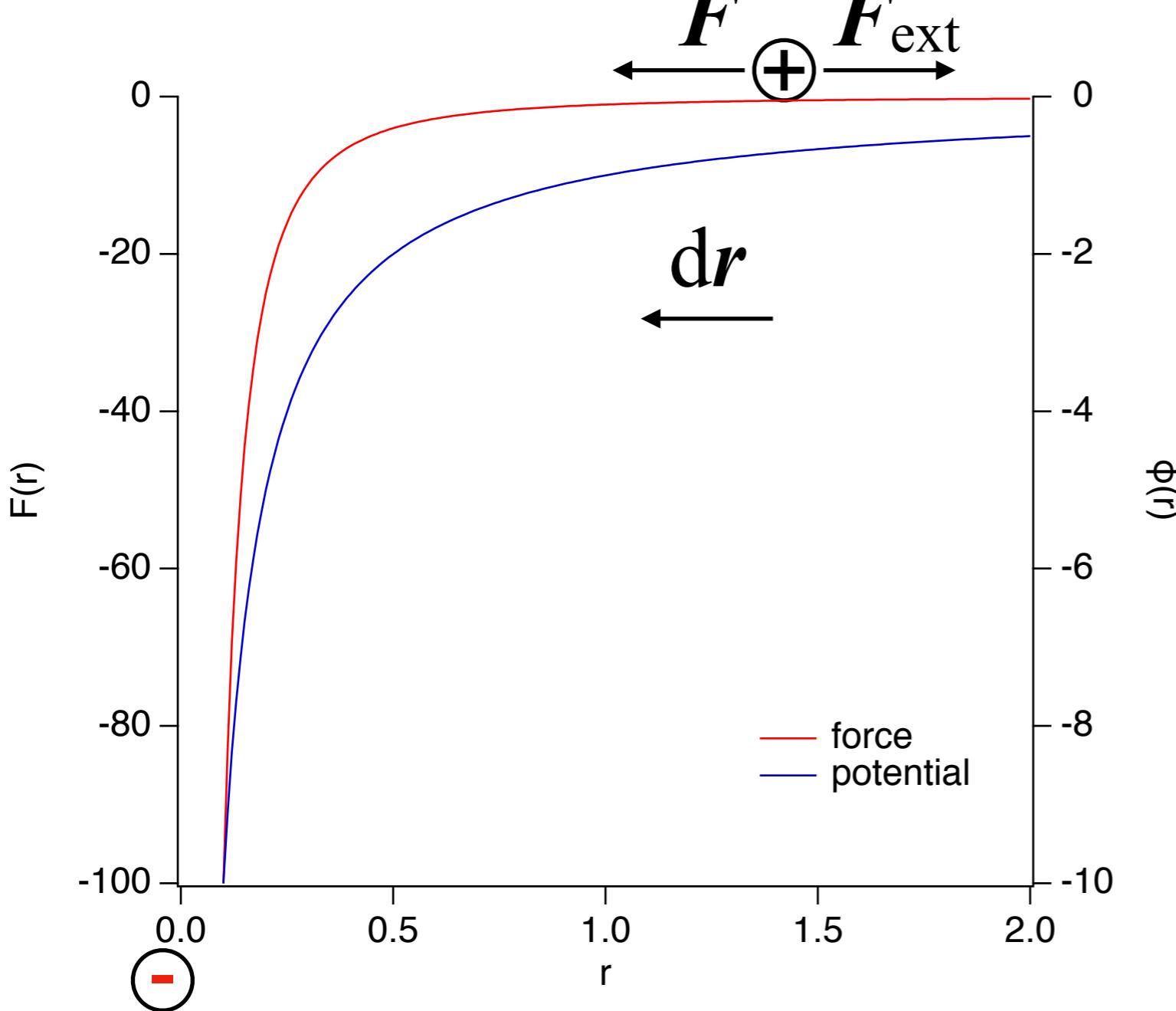
仕事 = 力 × 距離

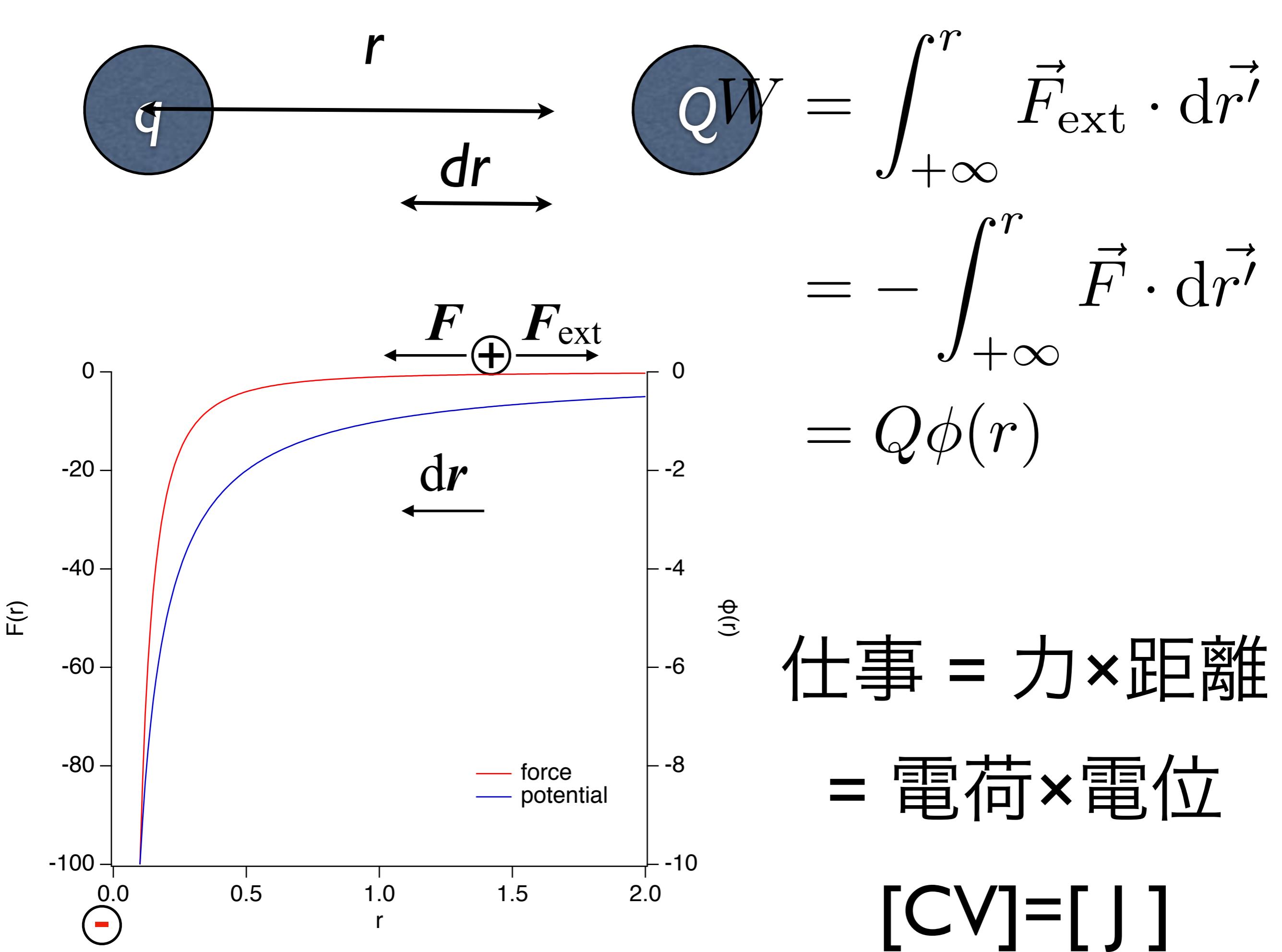
= 電荷 × 電位

[CV] = [J]



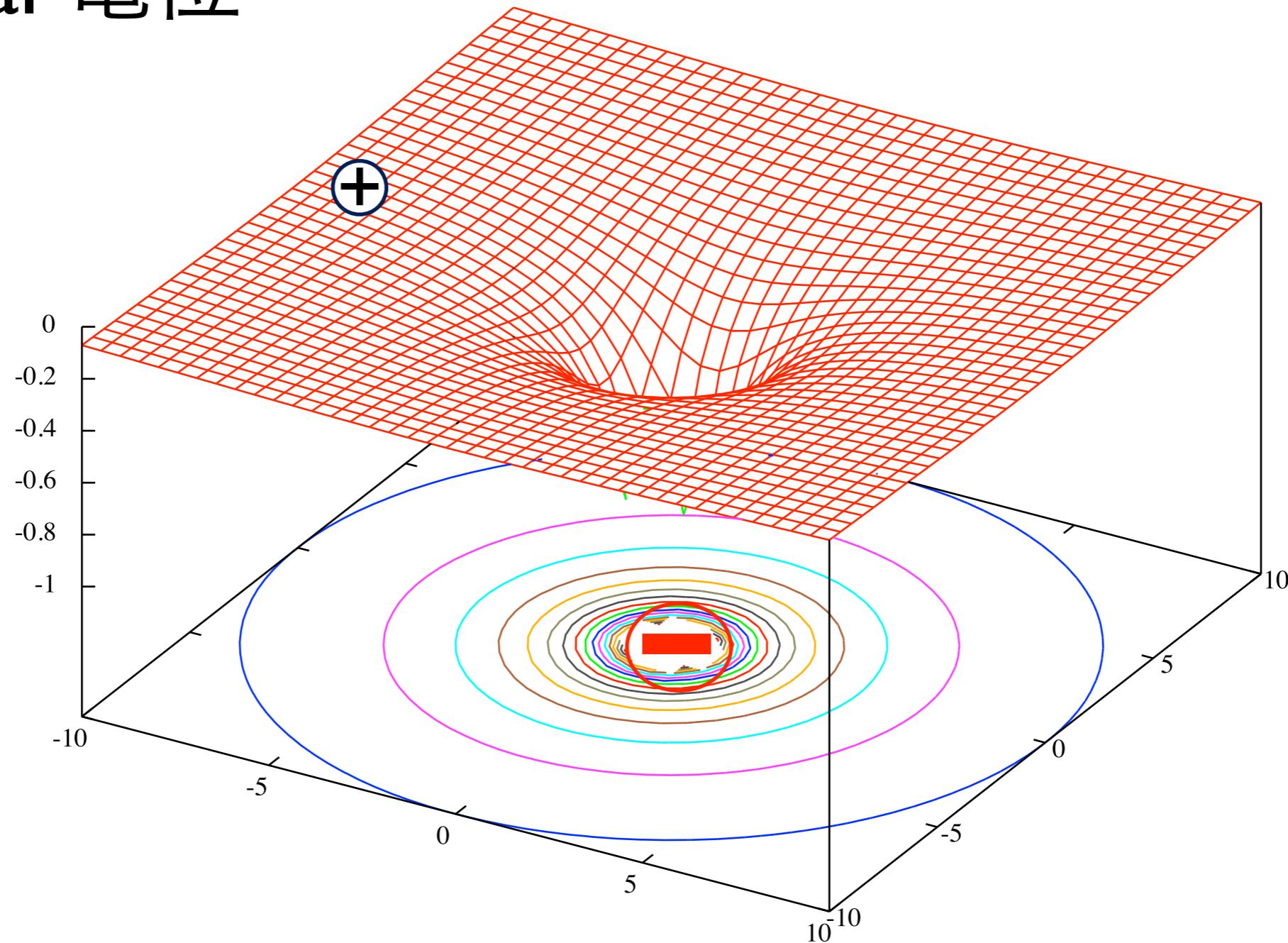
$$\begin{aligned}
 QW &= \int_{+\infty}^r \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{r}' \\
 &= - \int_{+\infty}^r \vec{F} \cdot d\vec{r}' \\
 &= Q\phi(r)
 \end{aligned}$$





$\phi$  (ファイ)

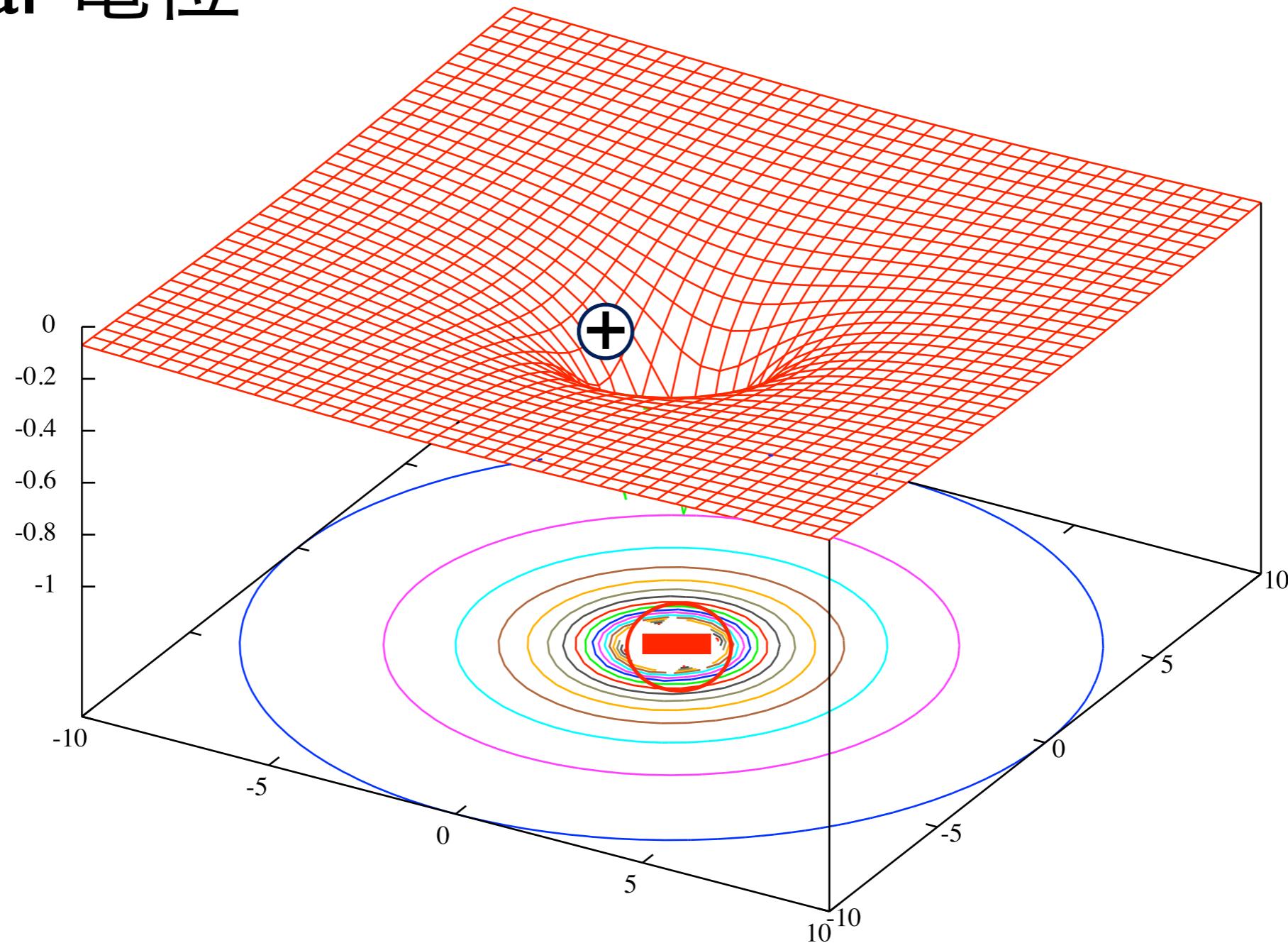
:potential 電位



電位という概念が最も重要となる → 位置エネルギー

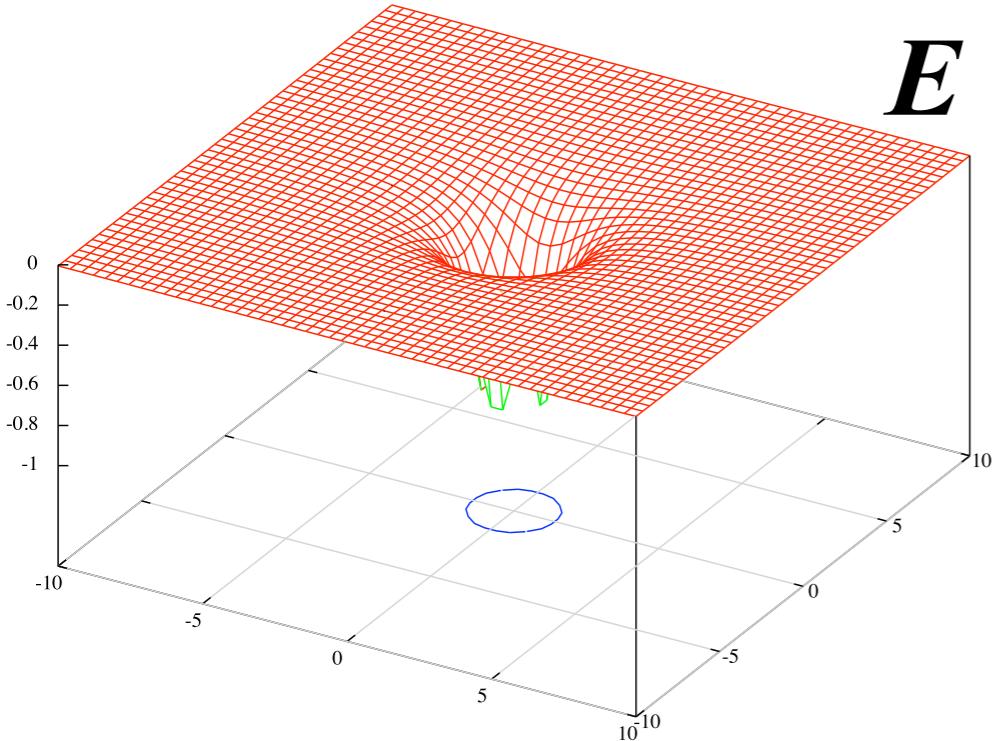
$\phi$  (ファイ)

:potential 電位

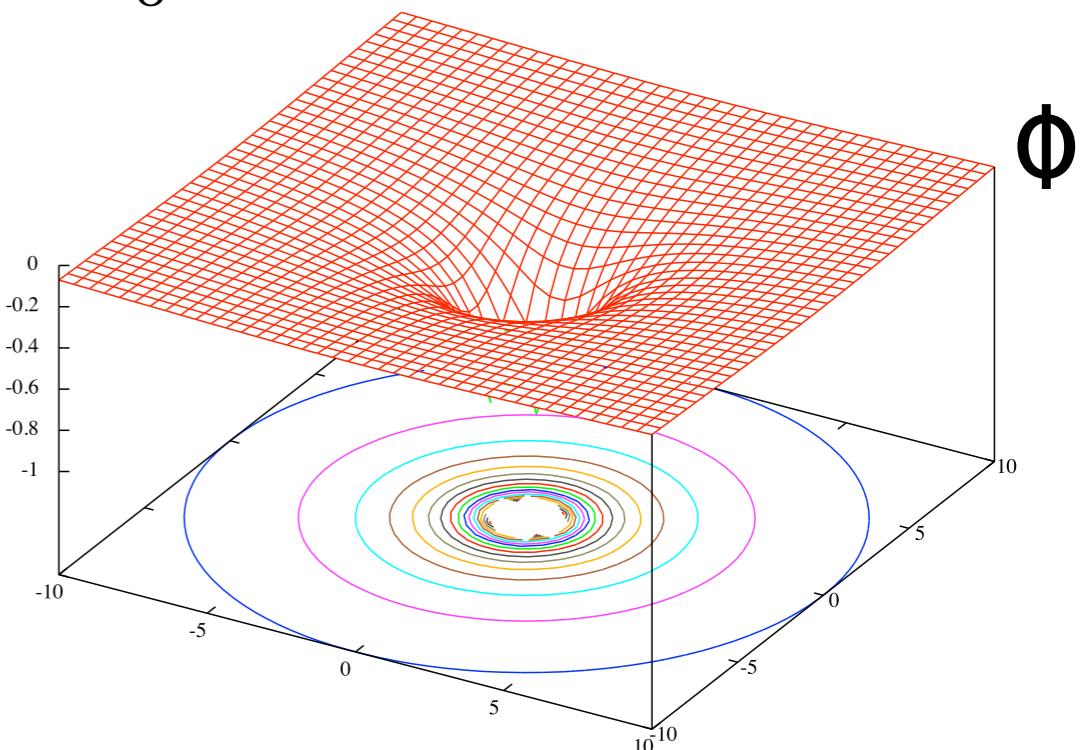


電位という概念が最も重要となる→位置エネルギー

# 電位の計算

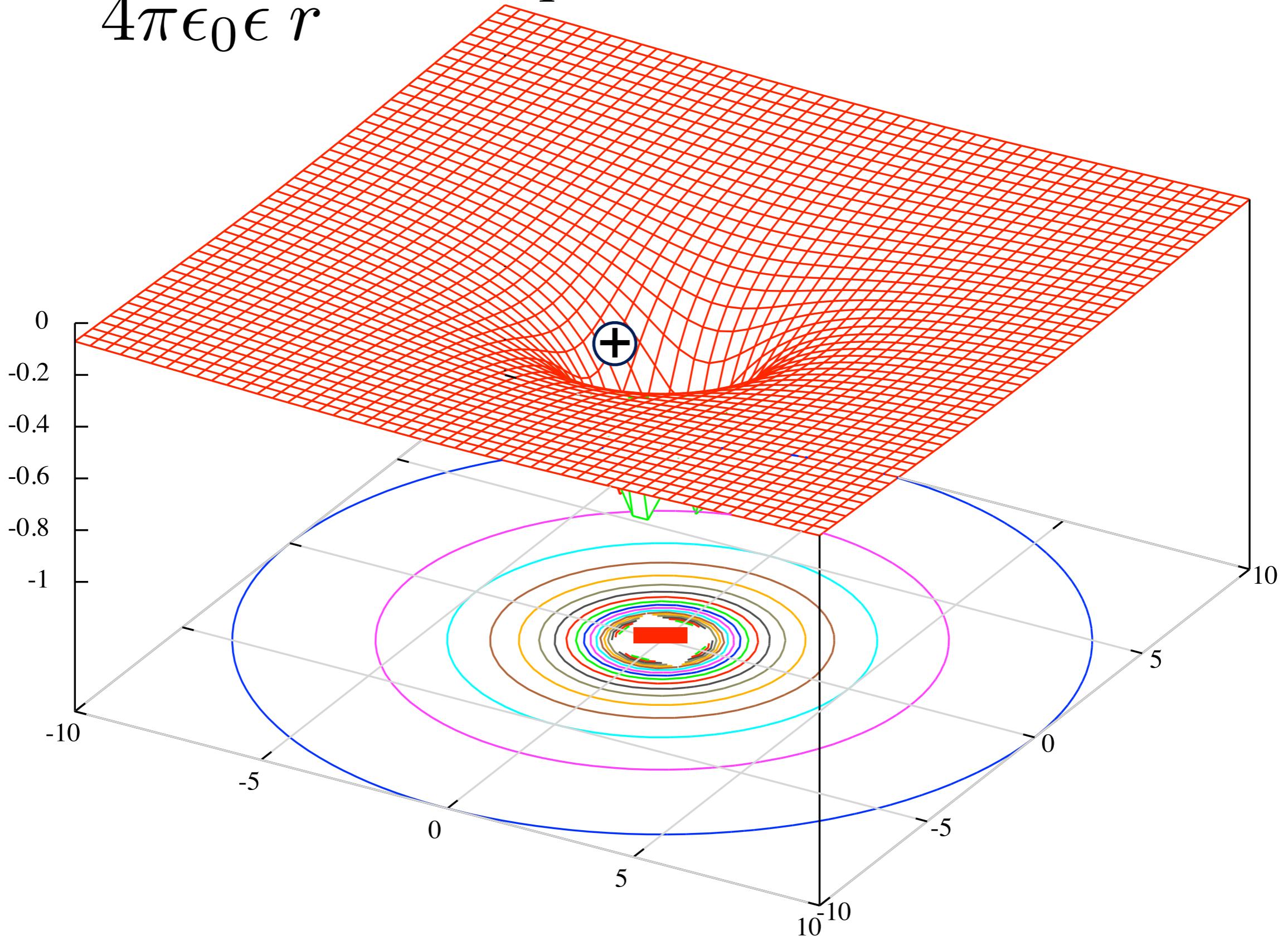


$$\begin{aligned}
 \phi &= - \int_{+\infty}^r \vec{E} \cdot d\vec{r'} = - \int_{+\infty}^r \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r'^2} \frac{\vec{r'}}{r'} \cdot d\vec{r'} \\
 &= - \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \int_{+\infty}^r r'^{-2} dr' = - \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon} [-r'^{-1}]_{+\infty}^r \\
 &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}
 \end{aligned}$$



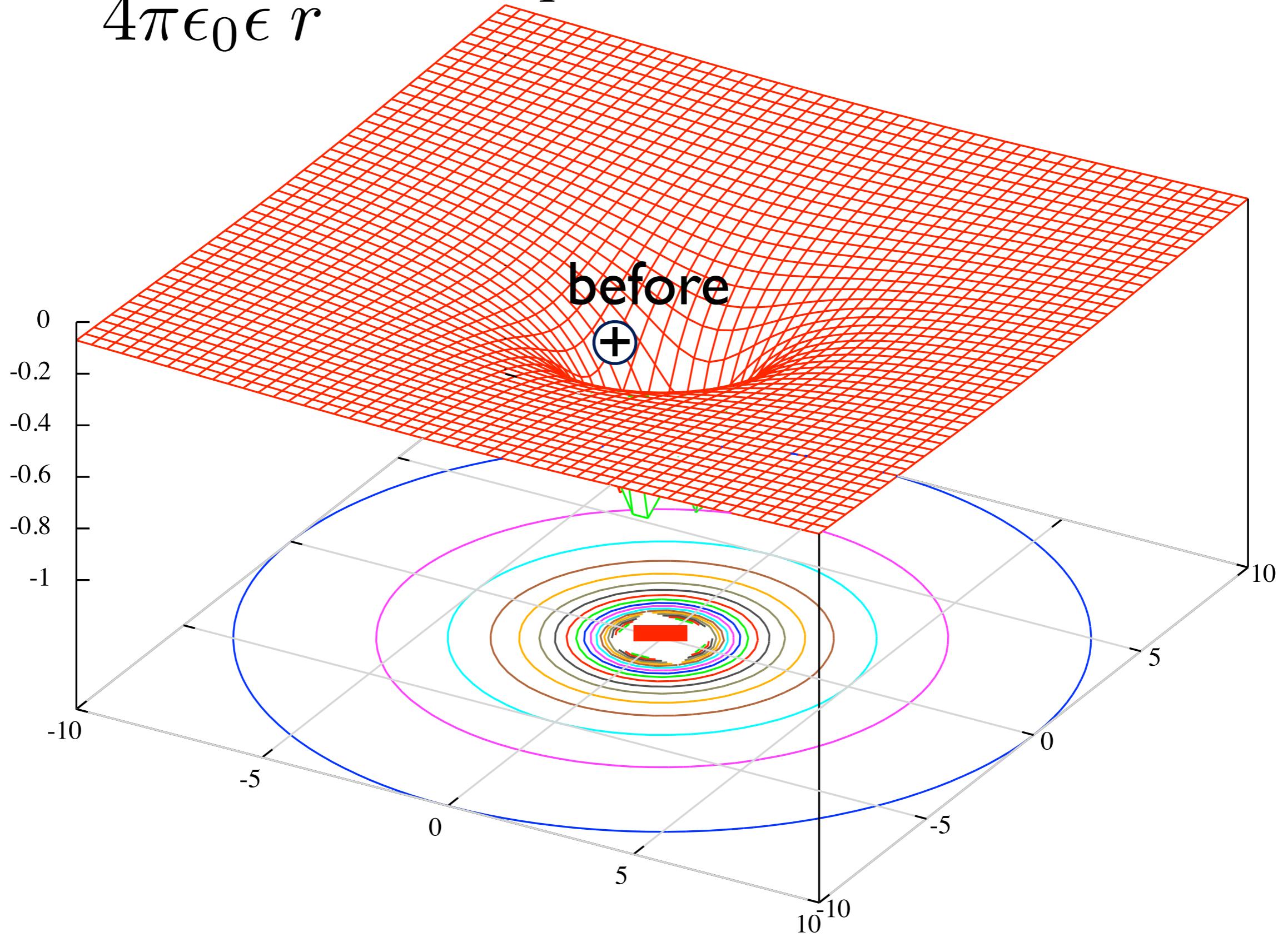
$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r}$$

電荷 $q$ が電位差を作る



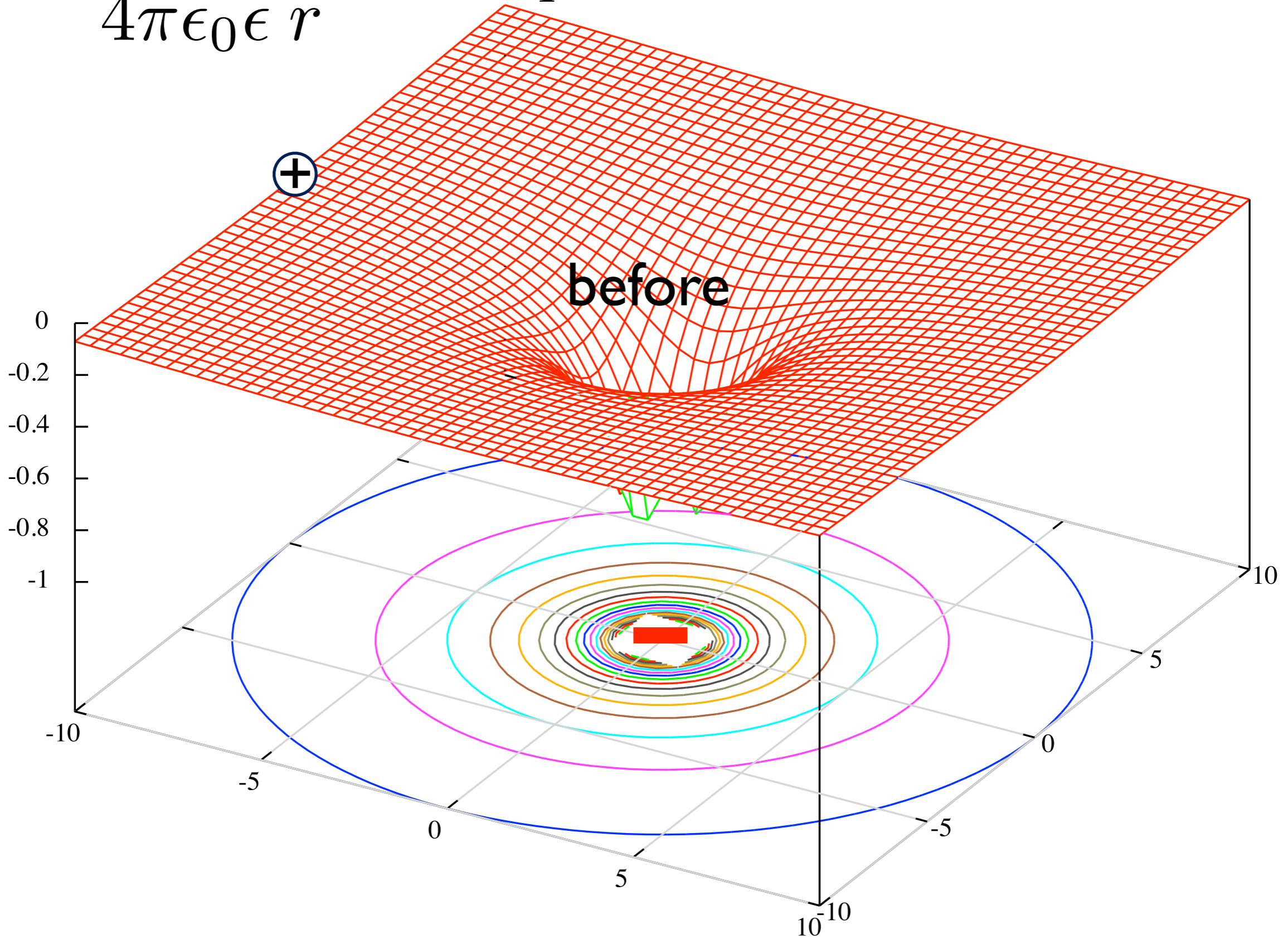
$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r}$$

電荷 $q$ が電位差を作る



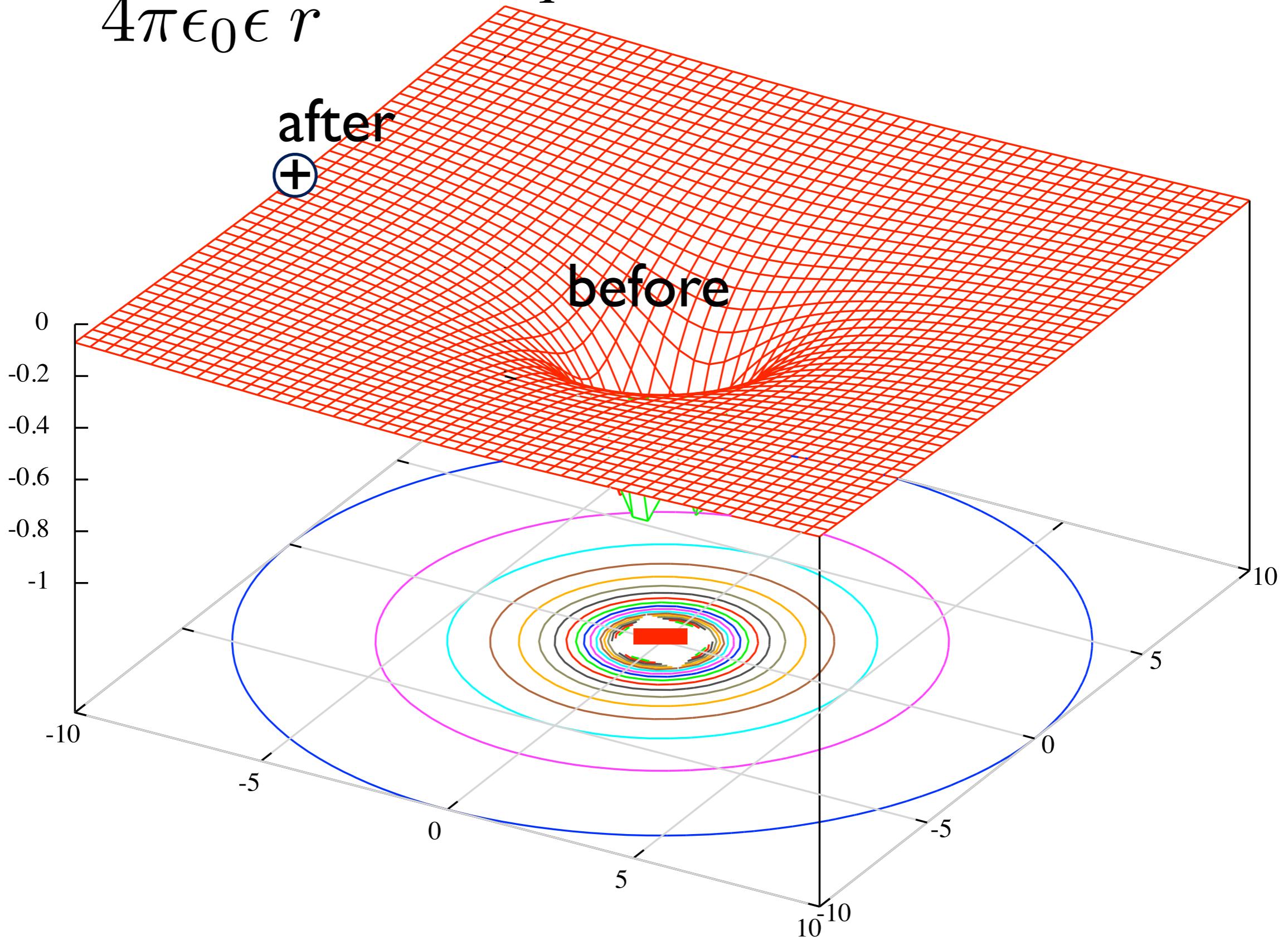
$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r}$$

電荷 $q$ が電位差を作る



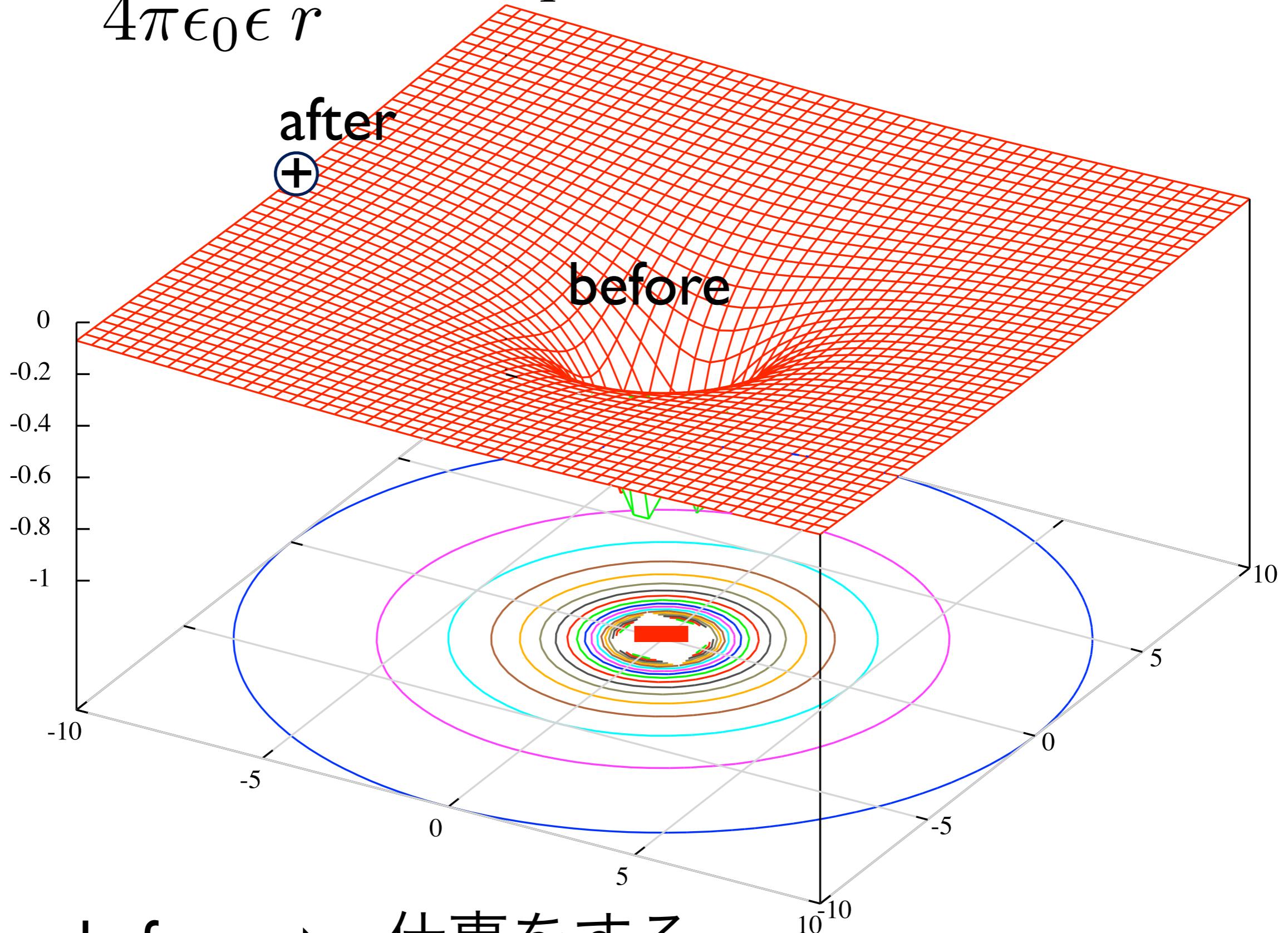
$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r}$$

電荷 $q$ が電位差を作る



$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r}$$

電荷 $q$ が電位差を作る



after - before →

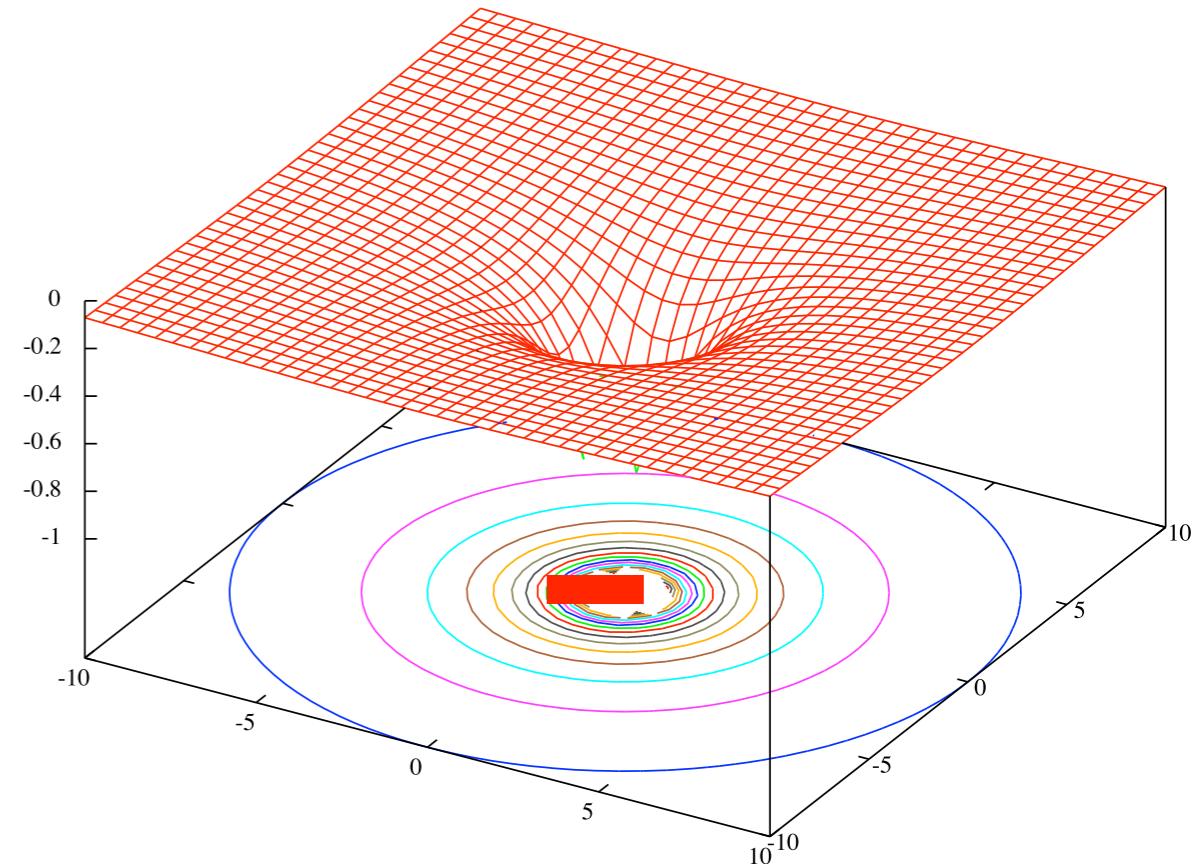
仕事をする

$$\phi(r) = \int_r^{+\infty} E(r') dr' = \int_r^{+\infty} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r'^2} dr'$$

$$= \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[ -\frac{1}{r'} \right]_r^{+\infty}$$

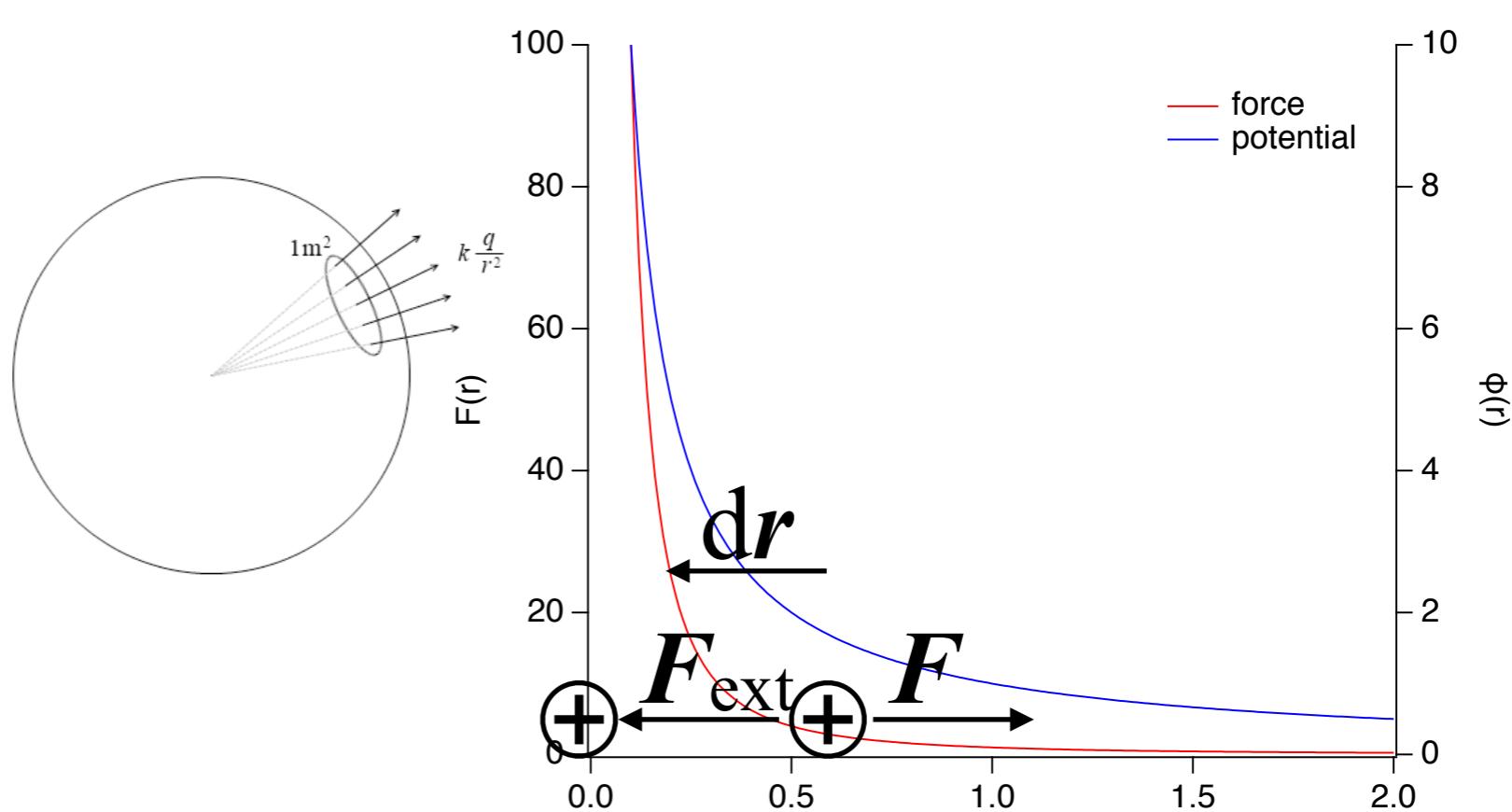
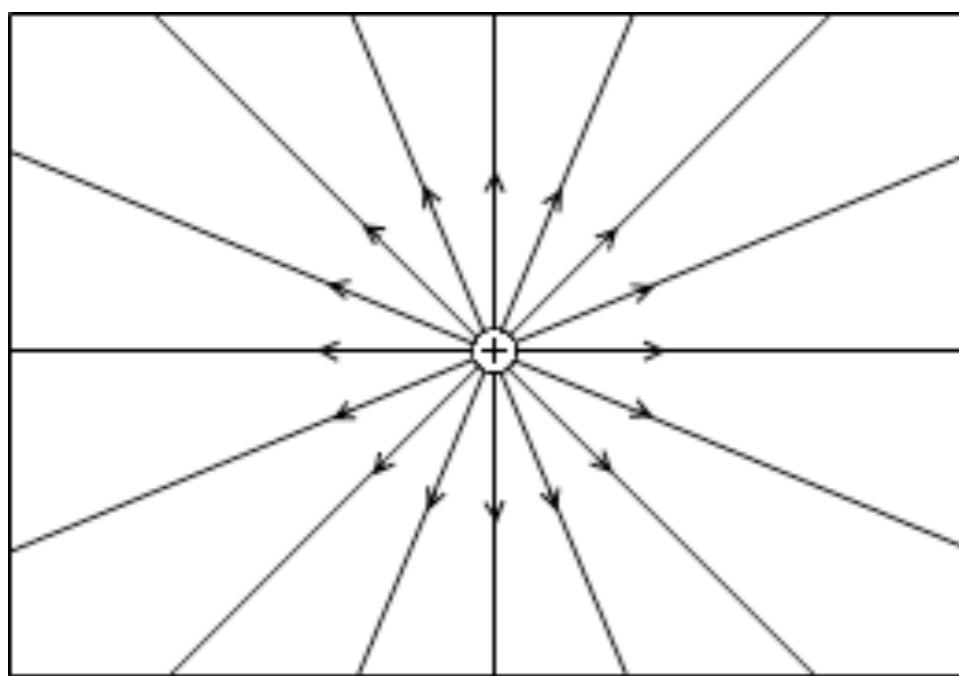
$$= \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}$$

$$q = ze$$



$z$  : valency 値数 : 電子  $\rightarrow -1$ ,  $\text{Na}^+ \rightarrow +1$ ,  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow +2$

$e$  : elementary charge 電気素量  $1.602176 \times 10^{-19} \text{ C}$



以下の  $A, B, D$  穴埋めを行え。比誘電率を  $\epsilon$ (無次元量, 真空 1, 水 80), 真空の誘電率を  $\epsilon_0$ ( $= 8,854 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) の媒質中で, 単位電価(+1C)から出てくる電気力線の数は  $1/(A)$  本である。原点に  $q[\text{C}]$  の電荷があると電気力線の数は  $B/A$  本となる。単位面積をつらぬく電気力線の数(密度)が電場の強さになる。原点から  $r$  だけ離れた球面での電気力線の密度は  $(A)/(B)/(4\pi D)$  となる。従って, 電場  $E = (A)/(B)/(4\pi D)$  となる。

原点にある  $q[\text{C}]$  の電荷と半径  $r$  にある電荷  $Q[\text{C}]$  とのクーロン力  $F$  は  $EQ$  で与えられる。  $F$  を  $\pi, \epsilon, \epsilon_0, q, Q, r$  で式で示せ

$r = \infty$  ではクーロン力  $F$  はゼロである。試験電荷  $Q$  に働く力  $F$  にさからって,  $-F$  で試験電荷を  $r = \infty$  から  $r = r$  まで運ぶ。上の問題の結果をつかってこの積分を求めよ。この積分は電荷を運ぶ仕事となる。

電荷を運ぶ仕事はポテンシャルエネルギー(位置エネルギー)を増加させる。ポテンシャルを微分してマイナスをつければ力となるので,  $F = -dU/dr$  を積分すると  $\int_{\infty}^r -F dr = \int_{\infty}^r (dU/dr) dr = U(r) - U(\infty)$  となる。  $U(r)$  を  $\pi, \epsilon, \epsilon_0, q, Q, r$  でもとめよ。ポテンシャルエネルギーが増加していることを確認せよ。

電位  $\phi$  を電荷当たりのポテンシャルエネルギーとすると,  $\phi(r) = - \int_{\infty}^r F/Q dr = - \int_{\infty}^r E dr$  となる。電位  $\phi(r)$  を  $\pi, \epsilon, \epsilon_0, q, Q, r$  でもとめよ。

電位に電荷をかけた  $Q\phi$  はポテンシャルエネルギーの変化となることを確認せよ。

$$q = ze$$

$z$  : valency 値数：電子 $\rightarrow -1$ ,  $\text{Na}^+ \rightarrow +1$ ,  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow +2$

$e$  : elementary charge 電気素量  $1.602176 \times 10^{-19} \text{ C}$

$\epsilon_0$  : 真空の誘電率  $8.85418782 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$  ( $\text{CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ )

$\epsilon$  : 比誘電率(無次元量) 真空 $\rightarrow 1$  水 $\rightarrow 78.5$

電位？  $r = 1 \text{ nm} (10 \text{ \AA})$

$$q = +e$$

真空

水中

静電エネルギー？  $q' = e$

電位？

$$r = 1 \text{ nm} (10 \text{ \AA})$$

$$q = +e$$

真空            1.44 V

水中            0.0184 V

静電エネルギー？       $q' = e$

電位？

$$r = 1 \text{ nm} (10 \text{ \AA})$$

$$q = +e$$

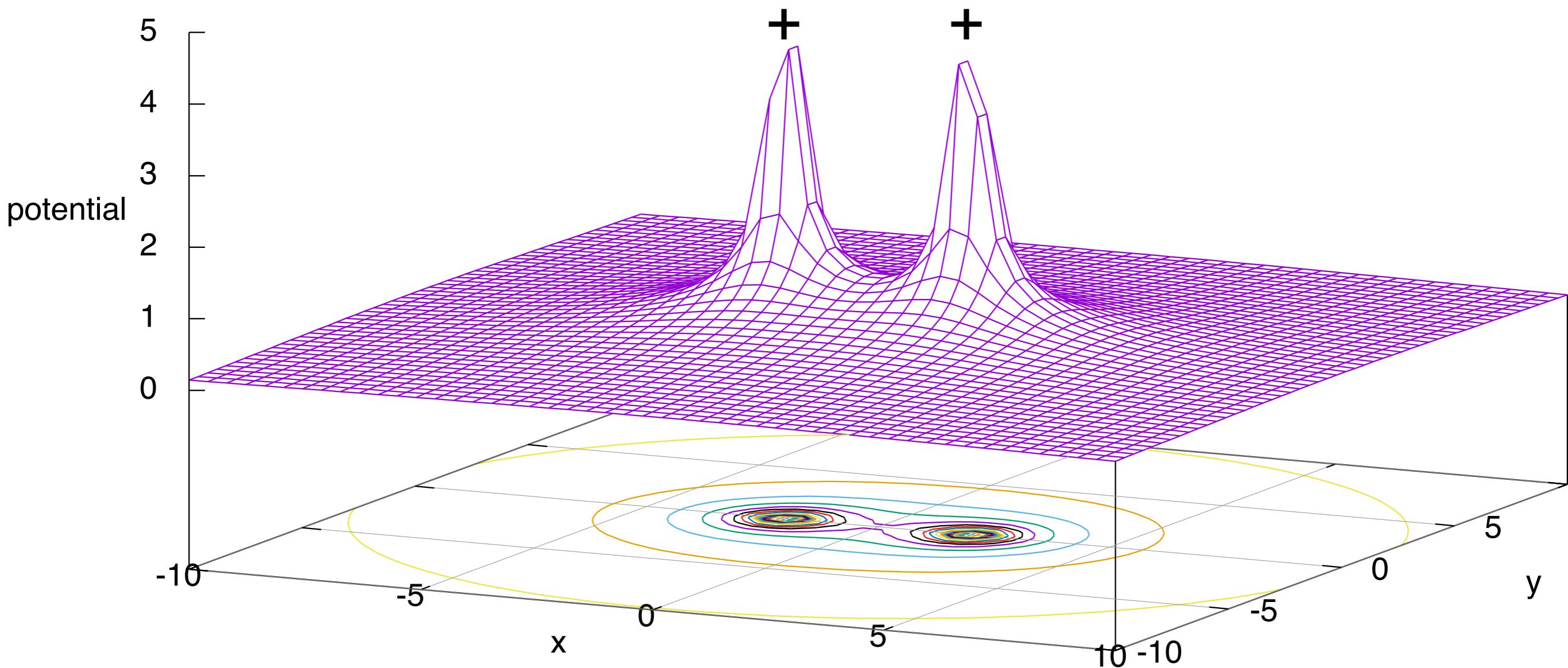
真空            1.44 V

水中            0.0184 V

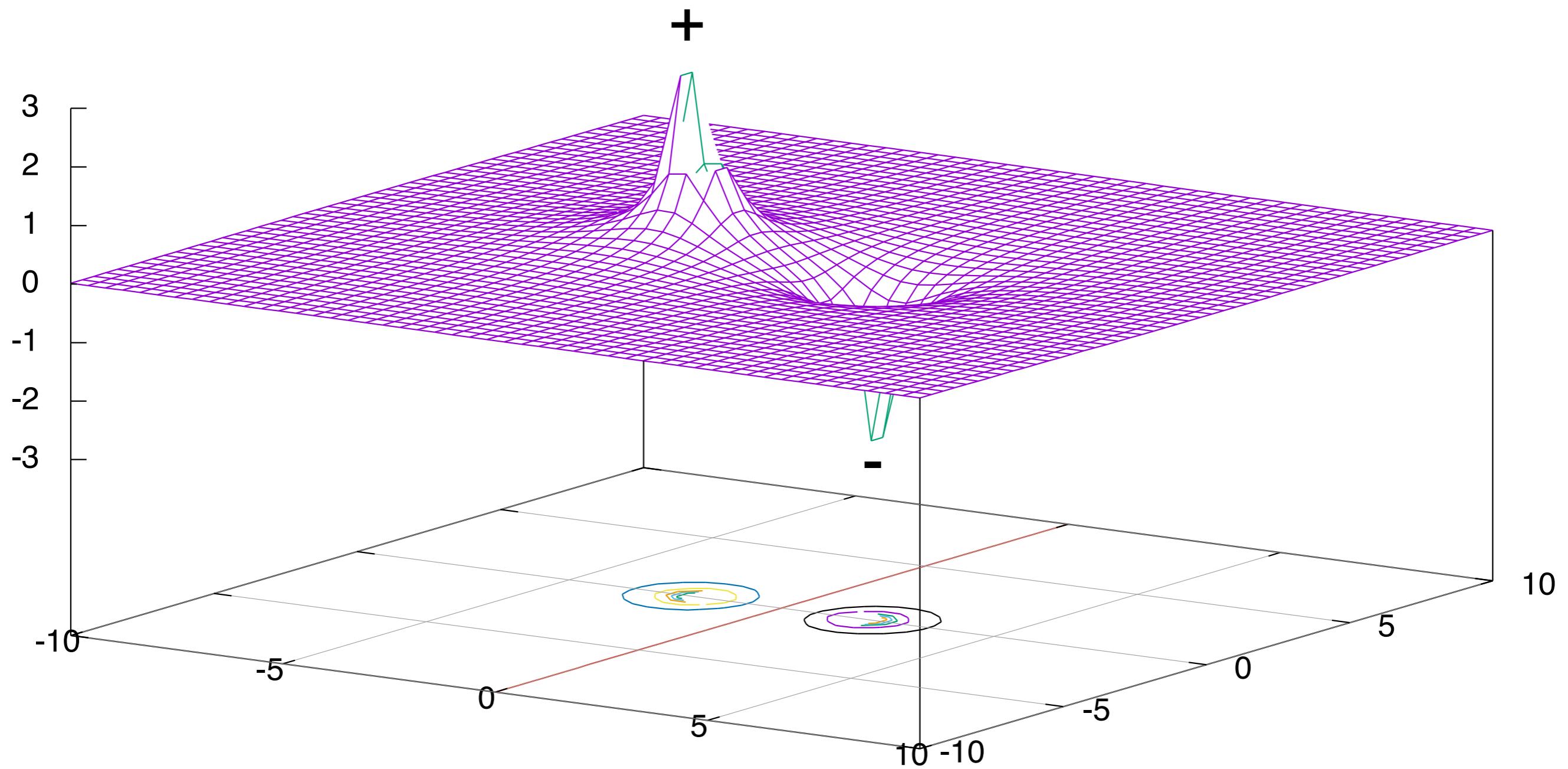
静電エネルギー？       $q' = e$

$$2.31 \times 10^{-19} \text{ J} \quad 2.94 \times 10^{-21} \text{ J}$$

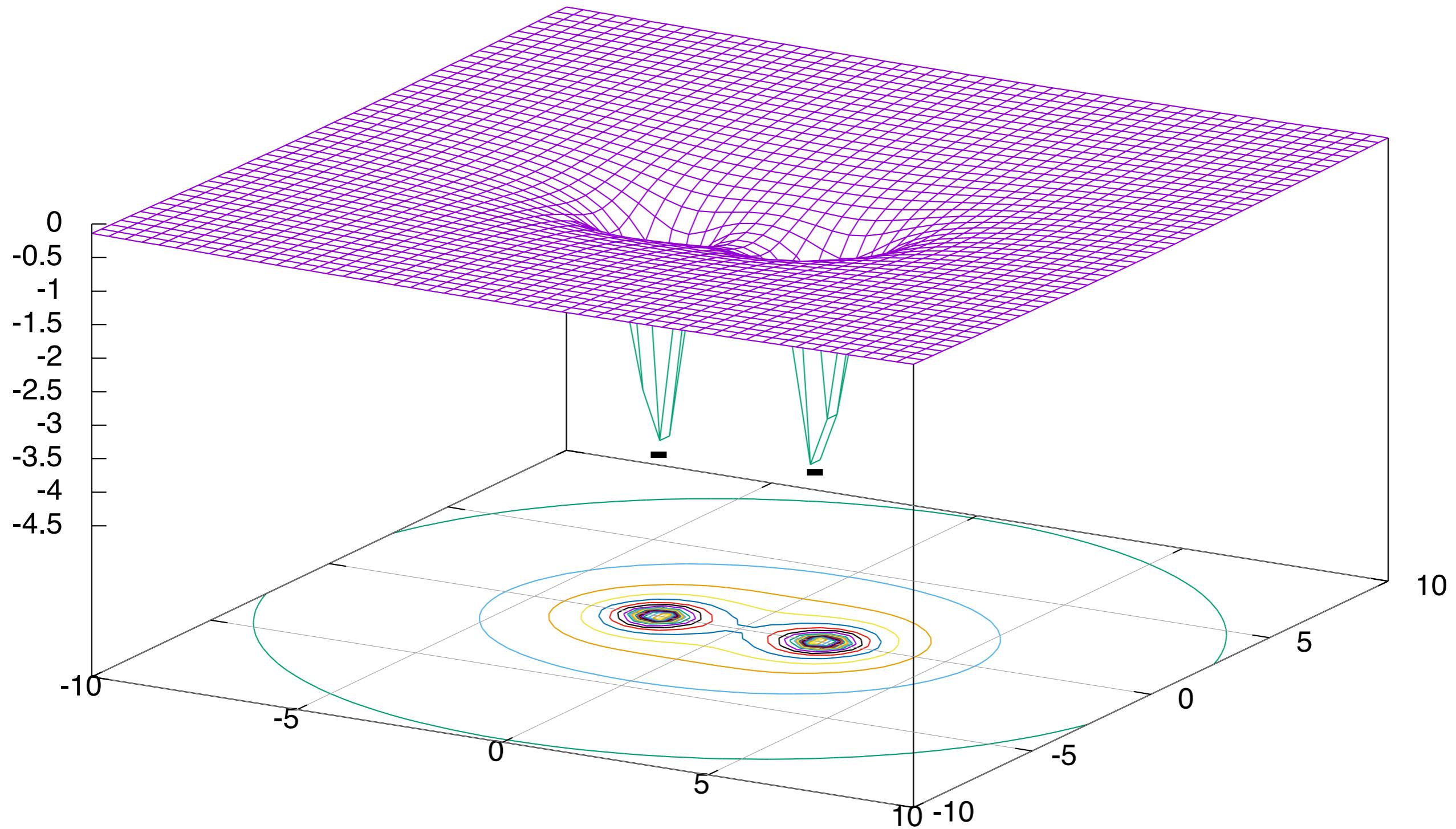
# 電位：重ねあわせ



# 電位：重ねあわせ



# 電位：重ねあわせ

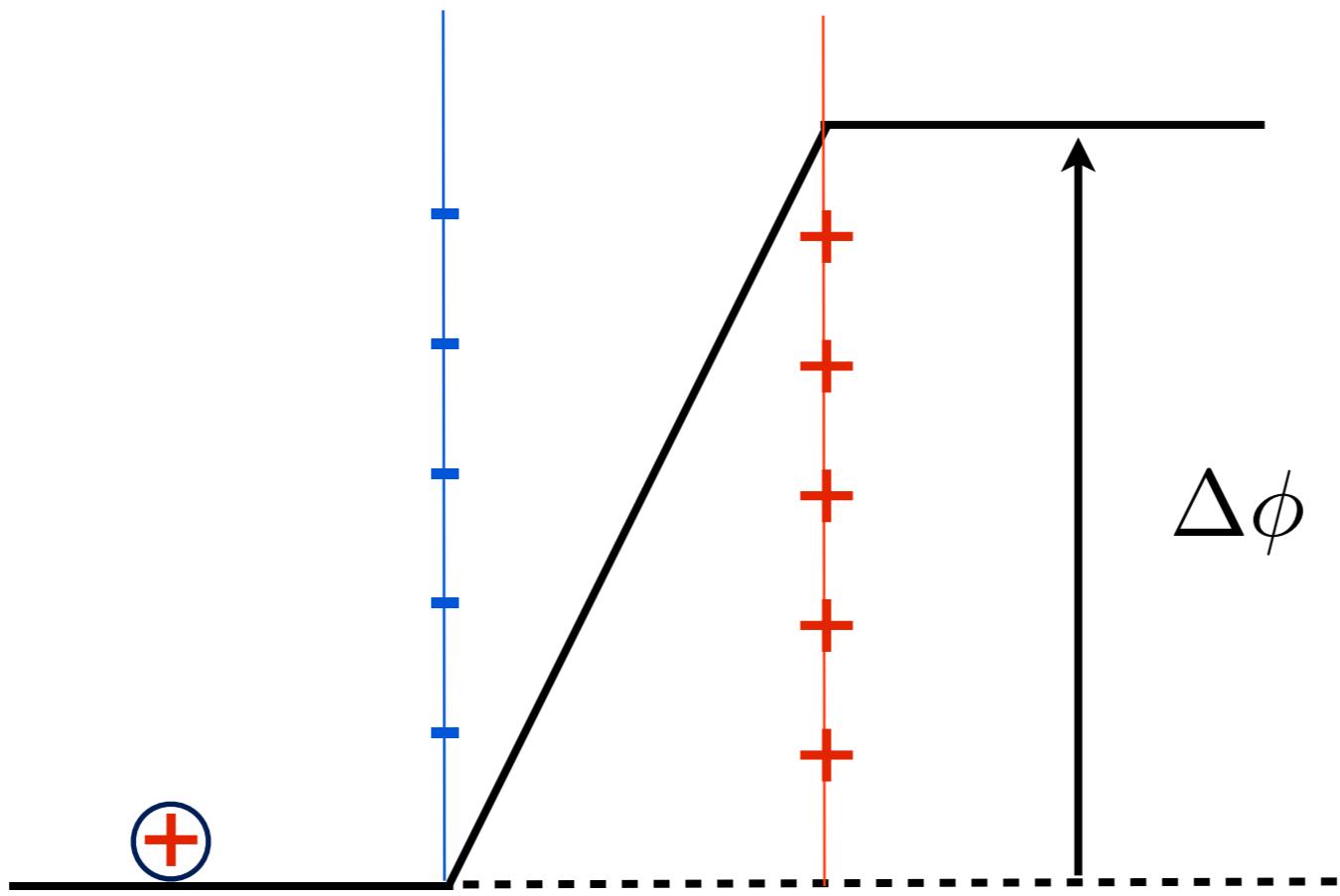


$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{\textcircled{z}e}{r}$$

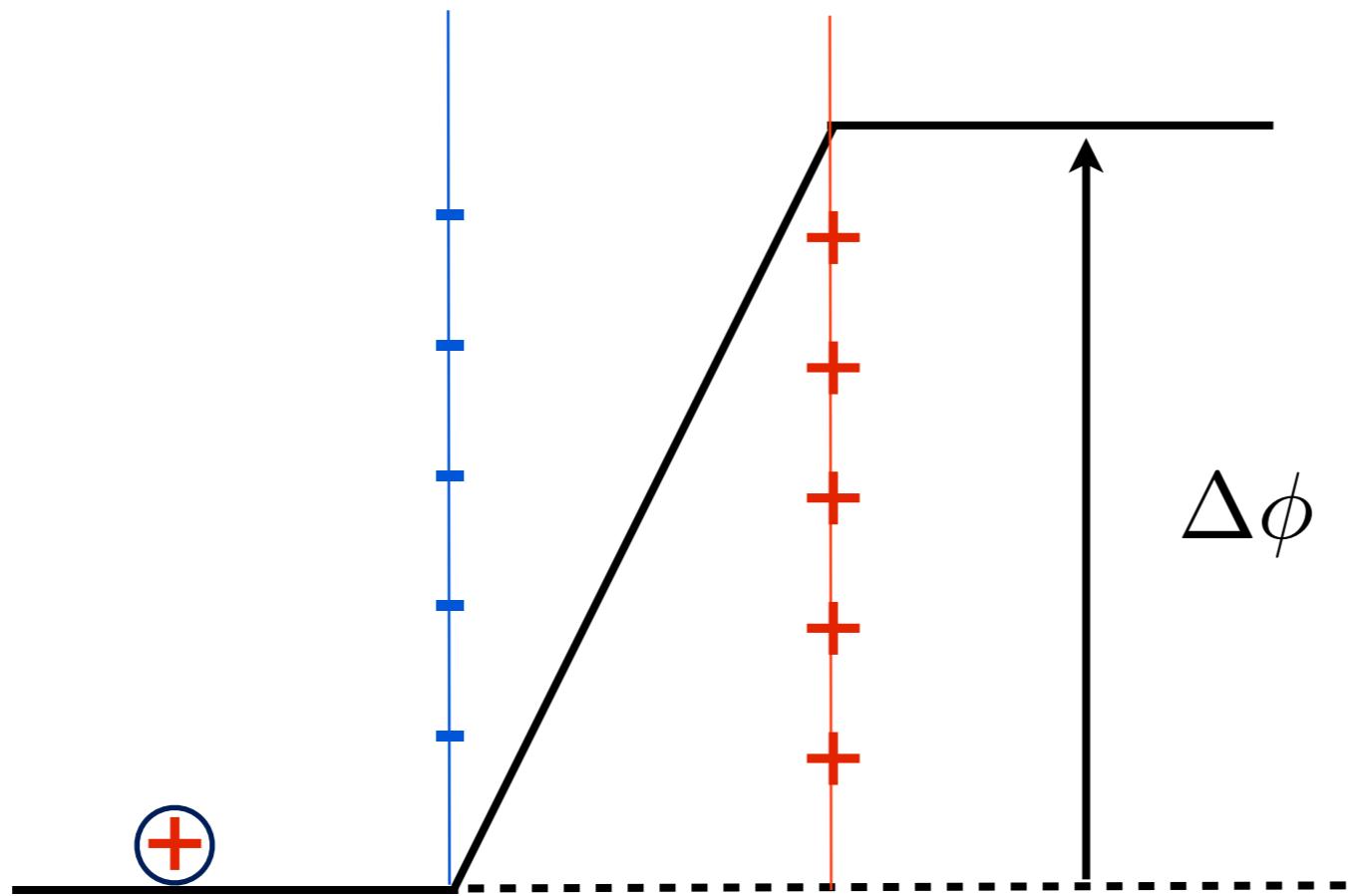
この式から言えることは

電位が正: + の電荷の影響が強い

電位が負: - の電荷の影響が強い

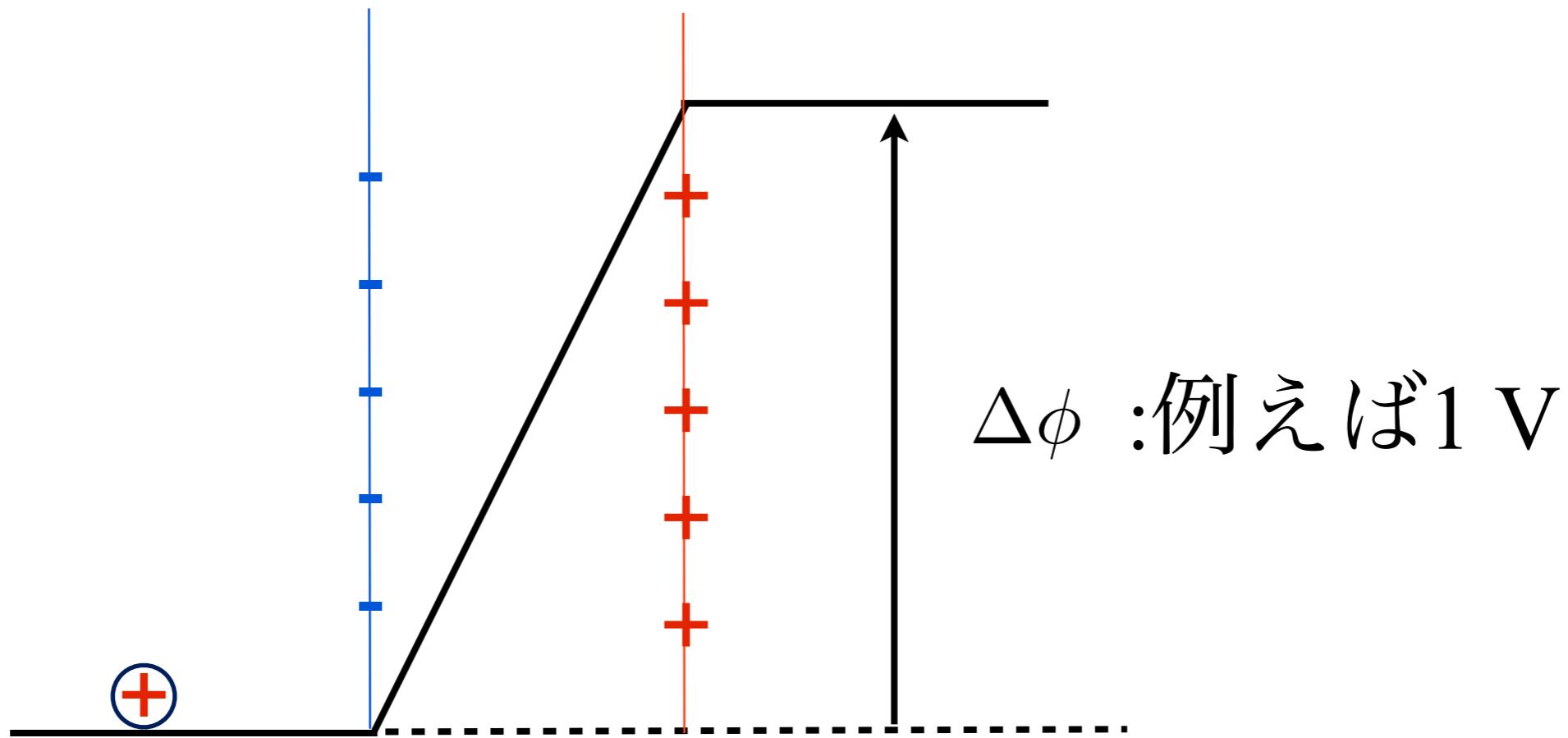


この電位差をつくるものは,電荷の分離



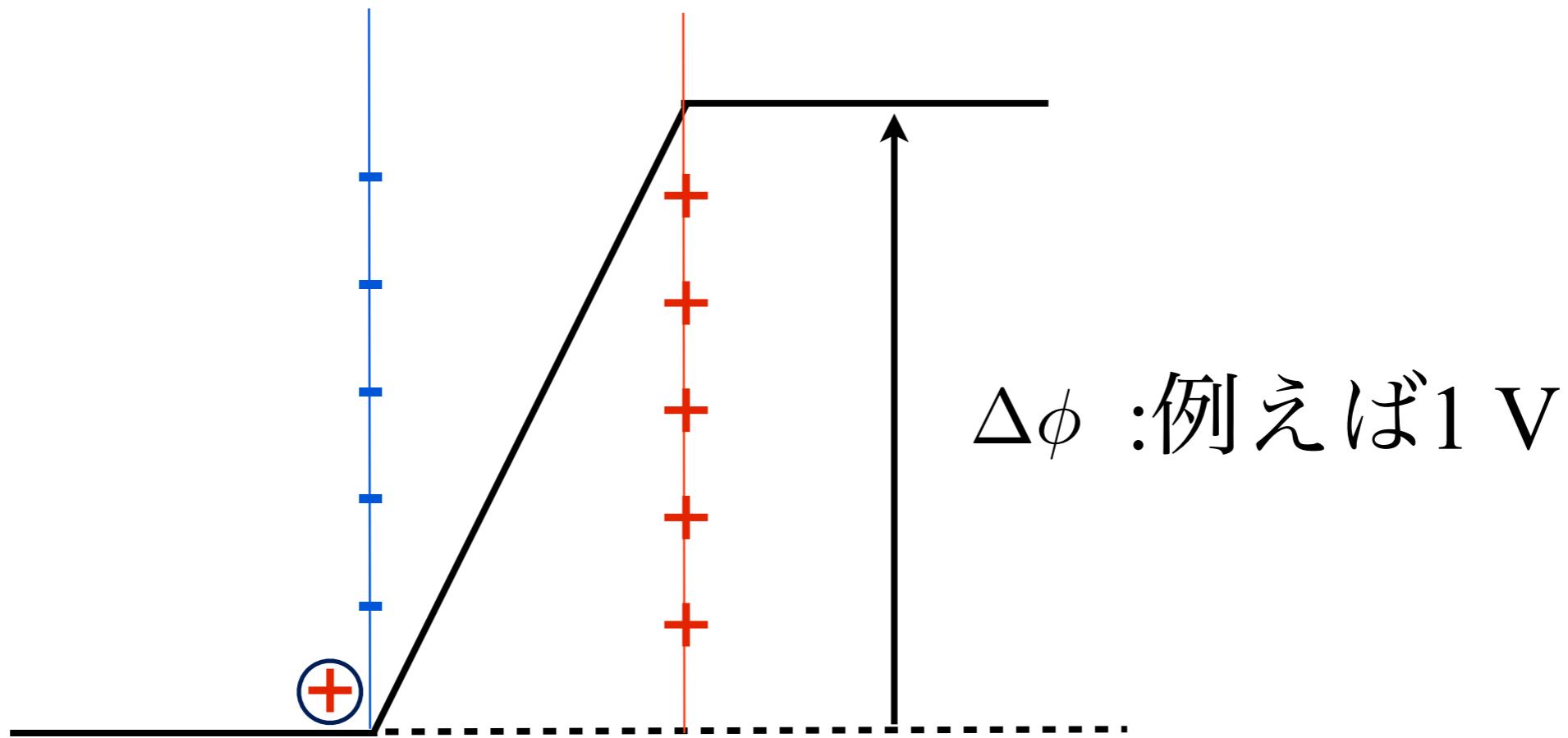
$q$ :例えば+1 C

この電位差をつくるものは、電荷の分離



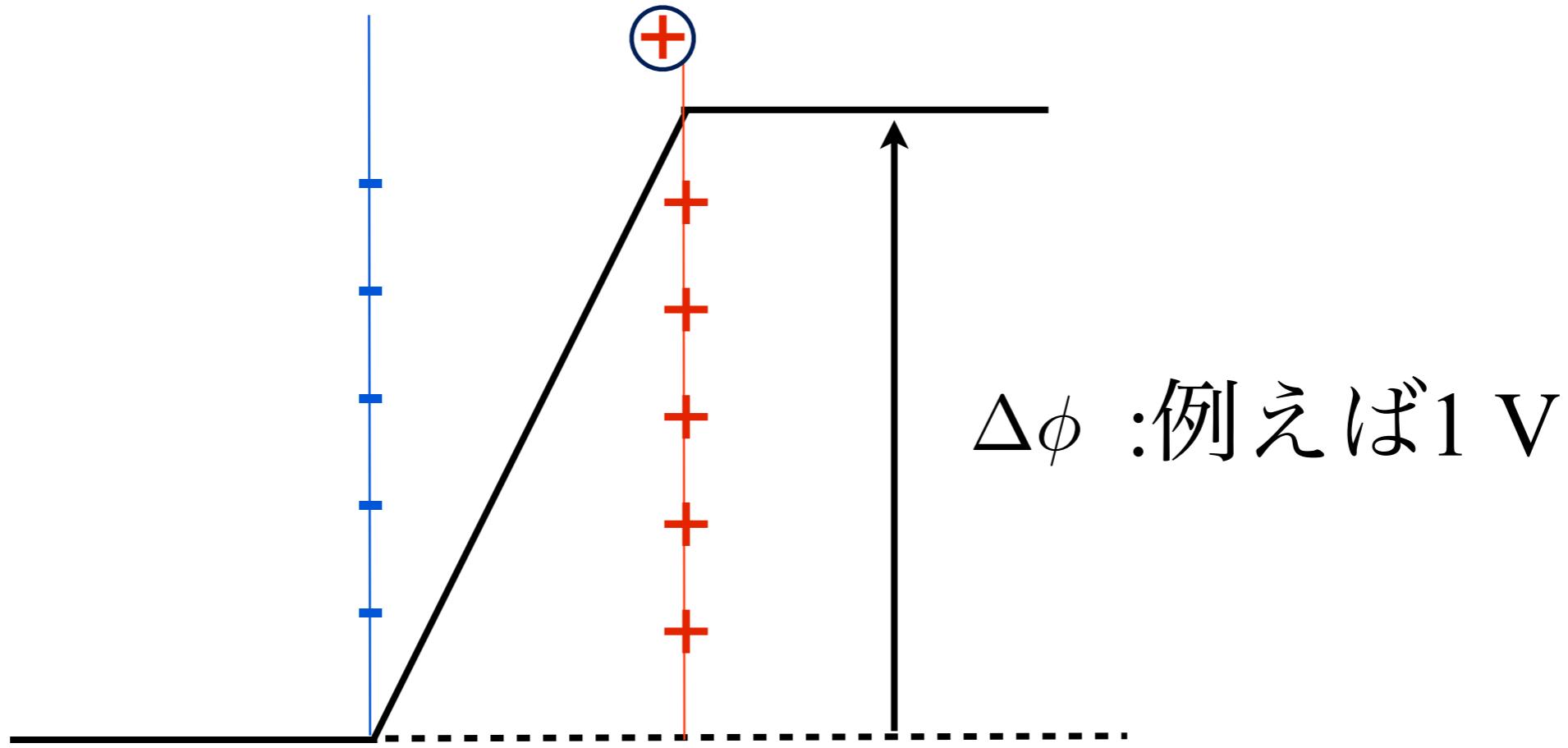
$q$ : 例えば +1 C

この電位差をつくるものは、電荷の分離



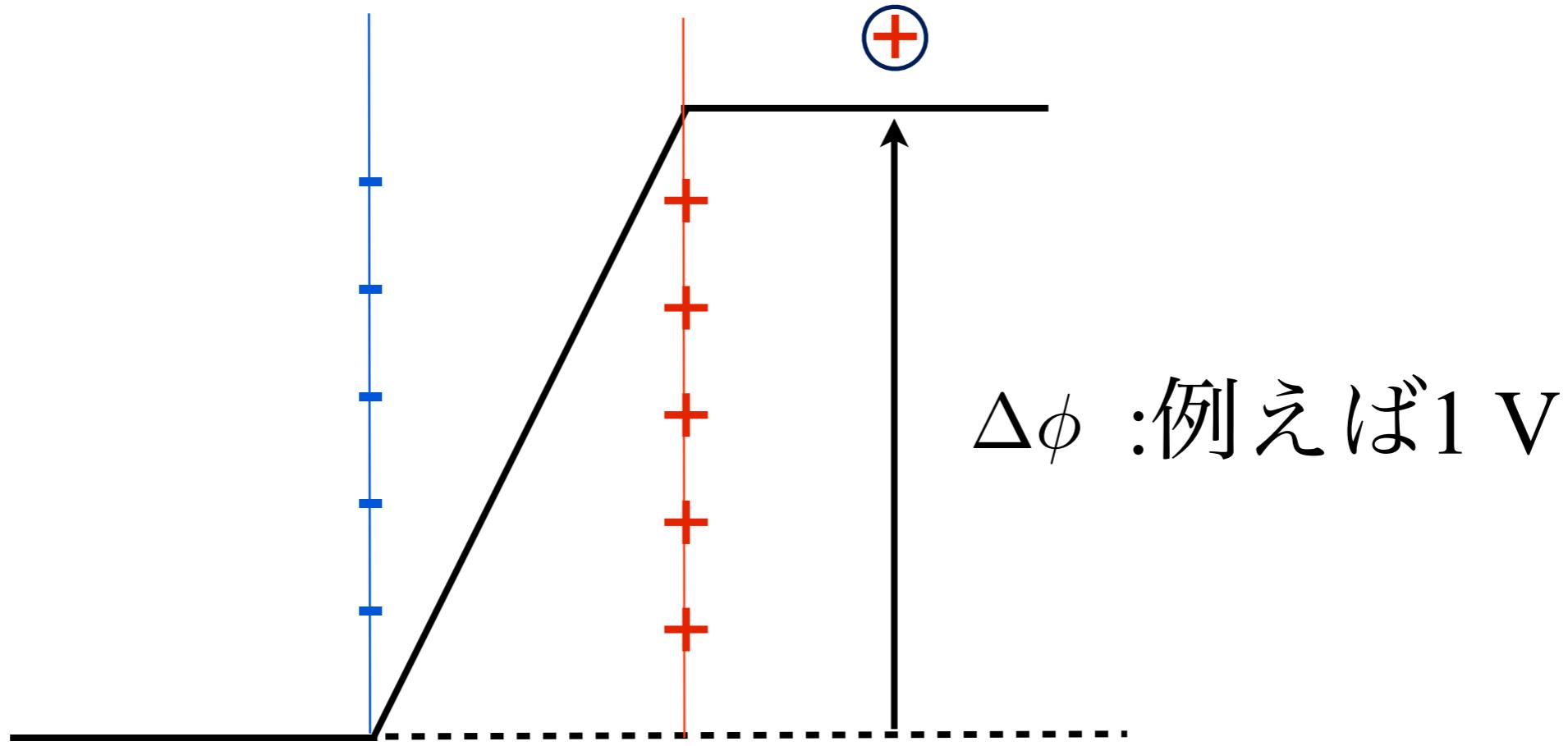
$q$ :例えば+1C

この電位差をつくるものは、電荷の分離



$q$  : 例えば +1 C

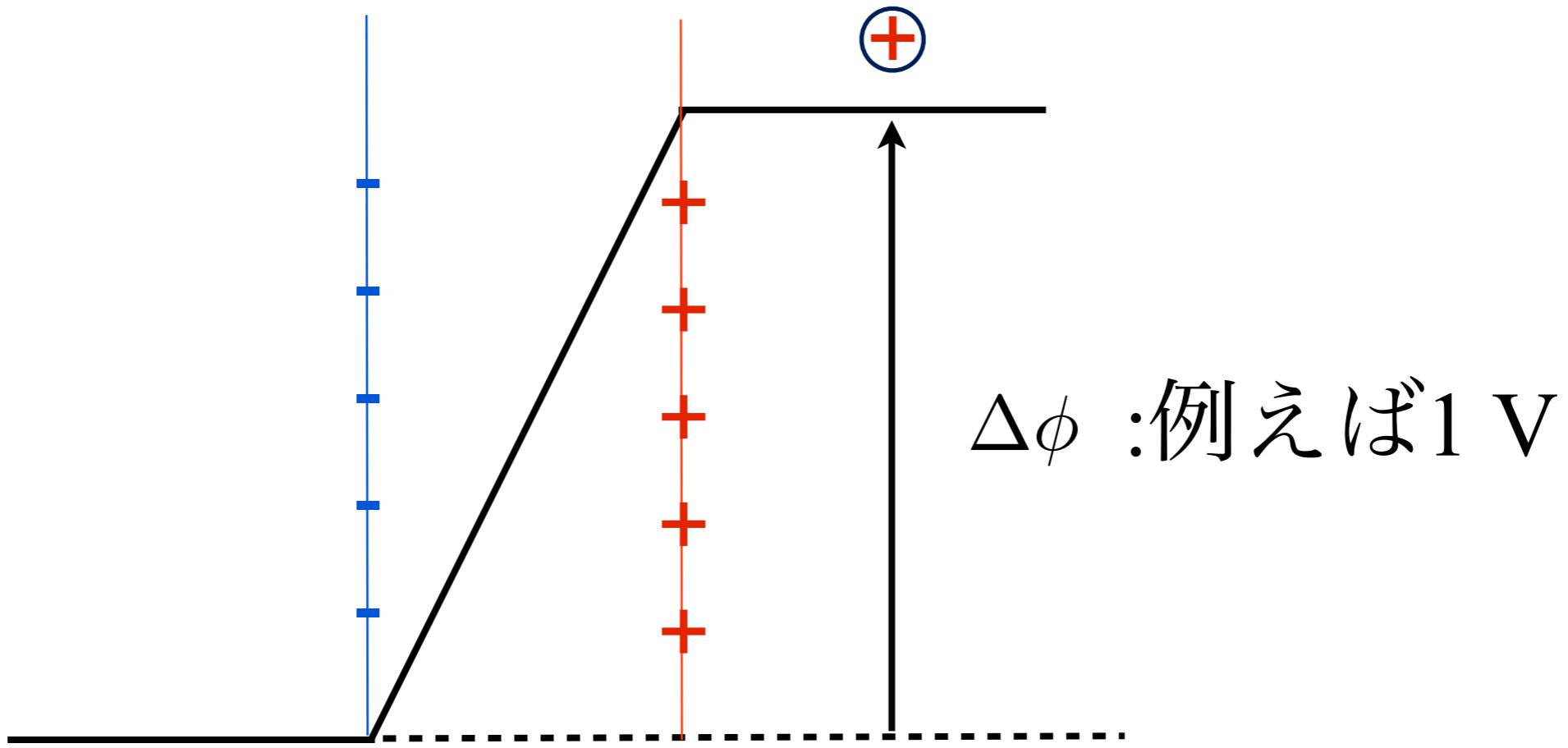
この電位差をつくるものは、電荷の分離



$q$ : 例えば +1 C

この電位差をつくるものは、電荷の分離

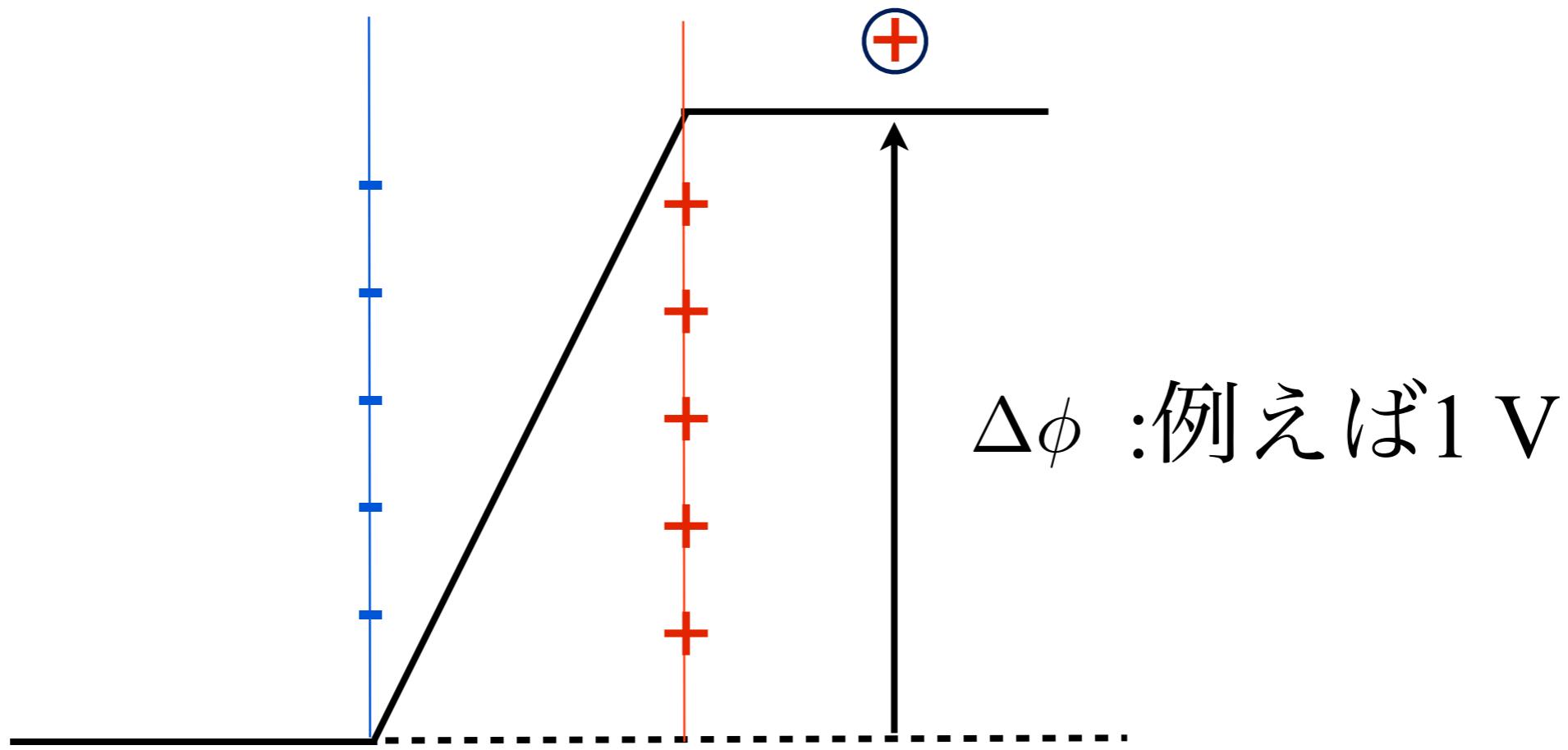
$$\Delta W = q' \phi$$



$q'$ :例えば+1 C

この電位差をつくるものは、電荷の分離

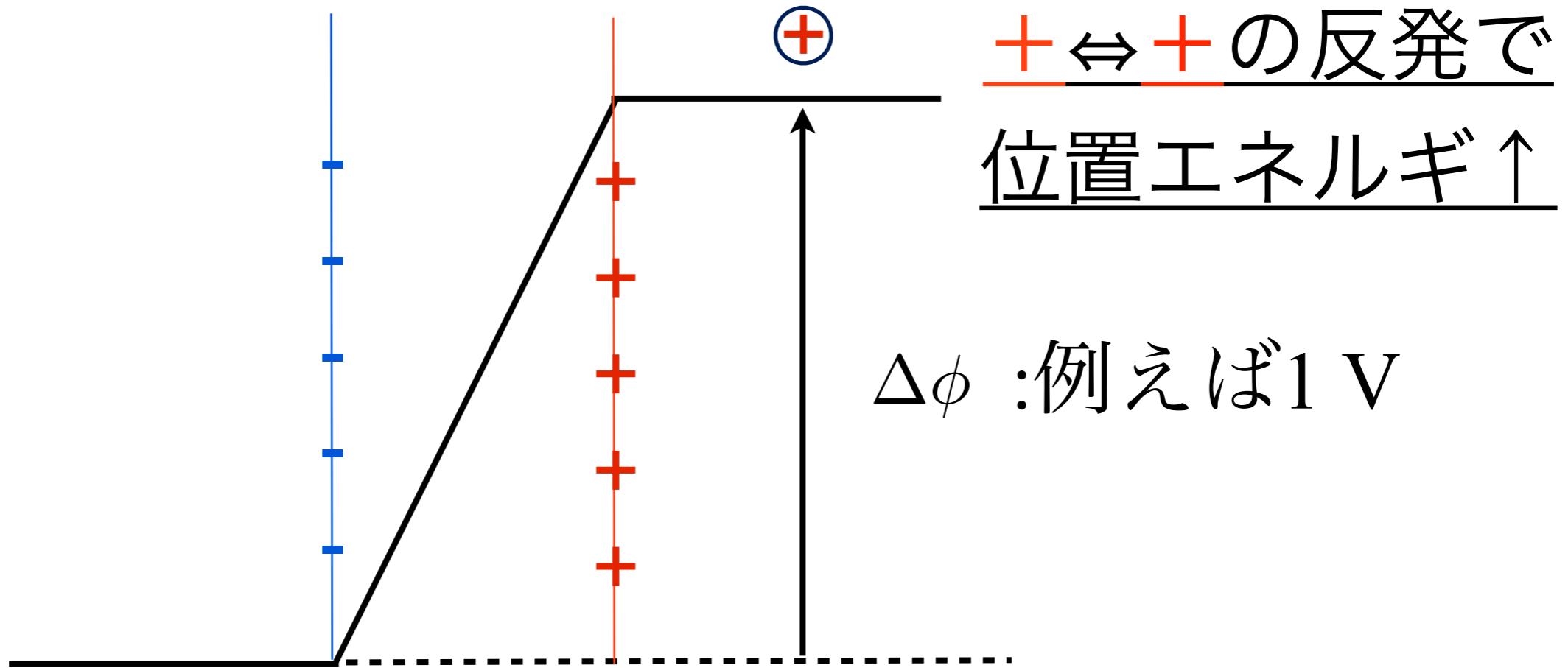
$$\Delta W = q' \phi$$
$$1 \text{ CV} = 1 \text{ J}$$



$q'$ : 例えば +1 C

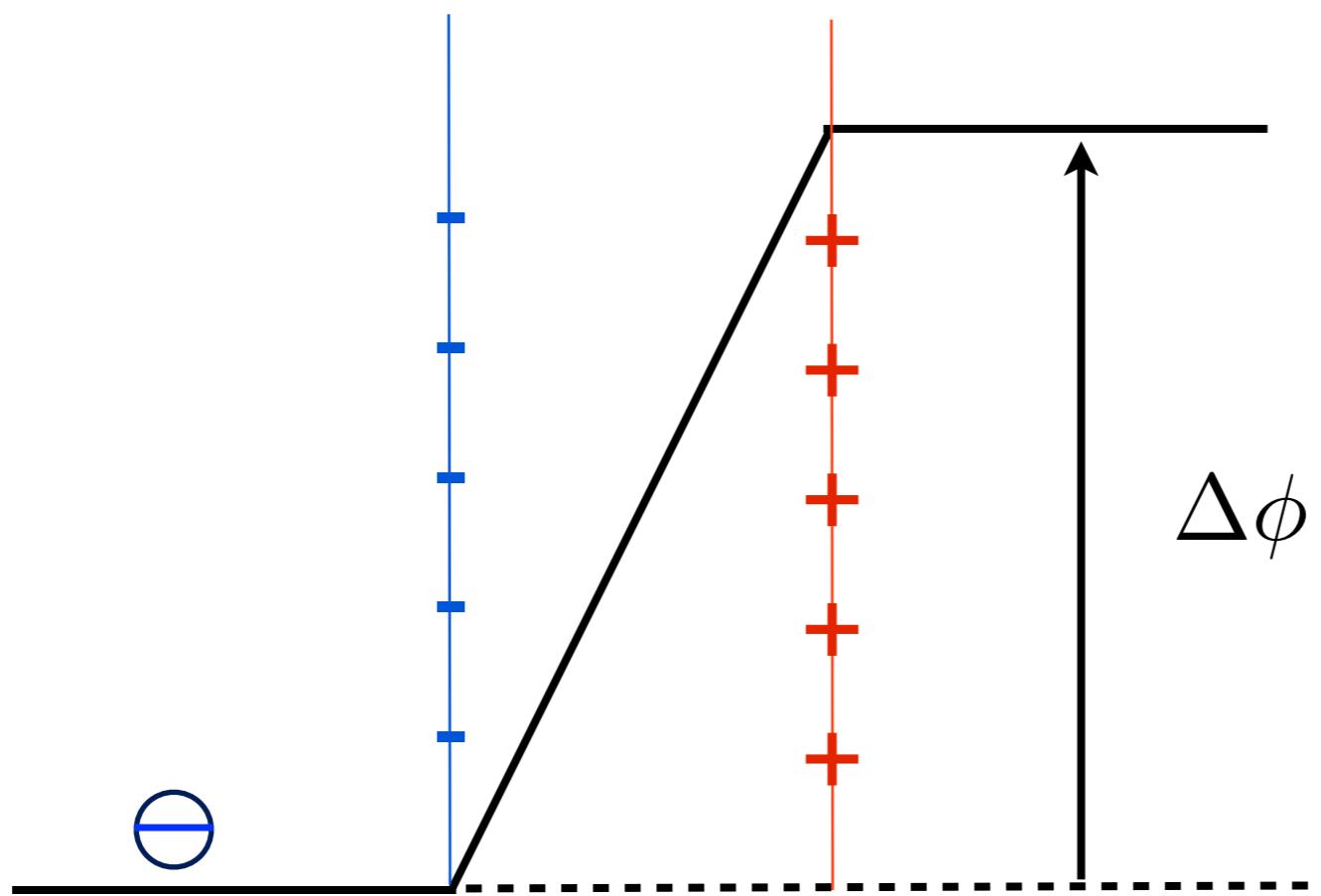
この電位差をつくるものは、電荷の分離

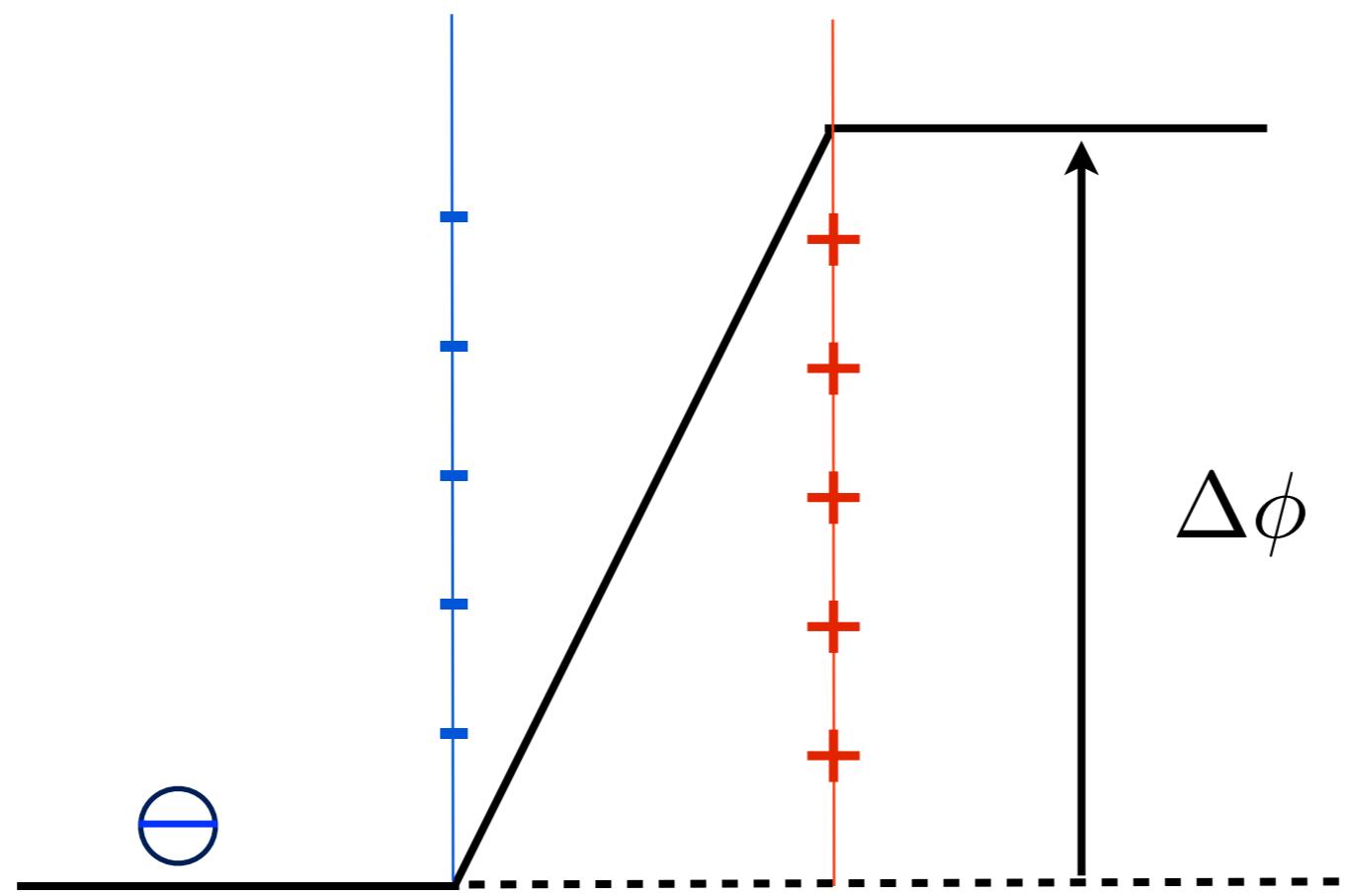
$$\Delta W = q' \phi$$
$$1 \text{ CV} = 1 \text{ J}$$



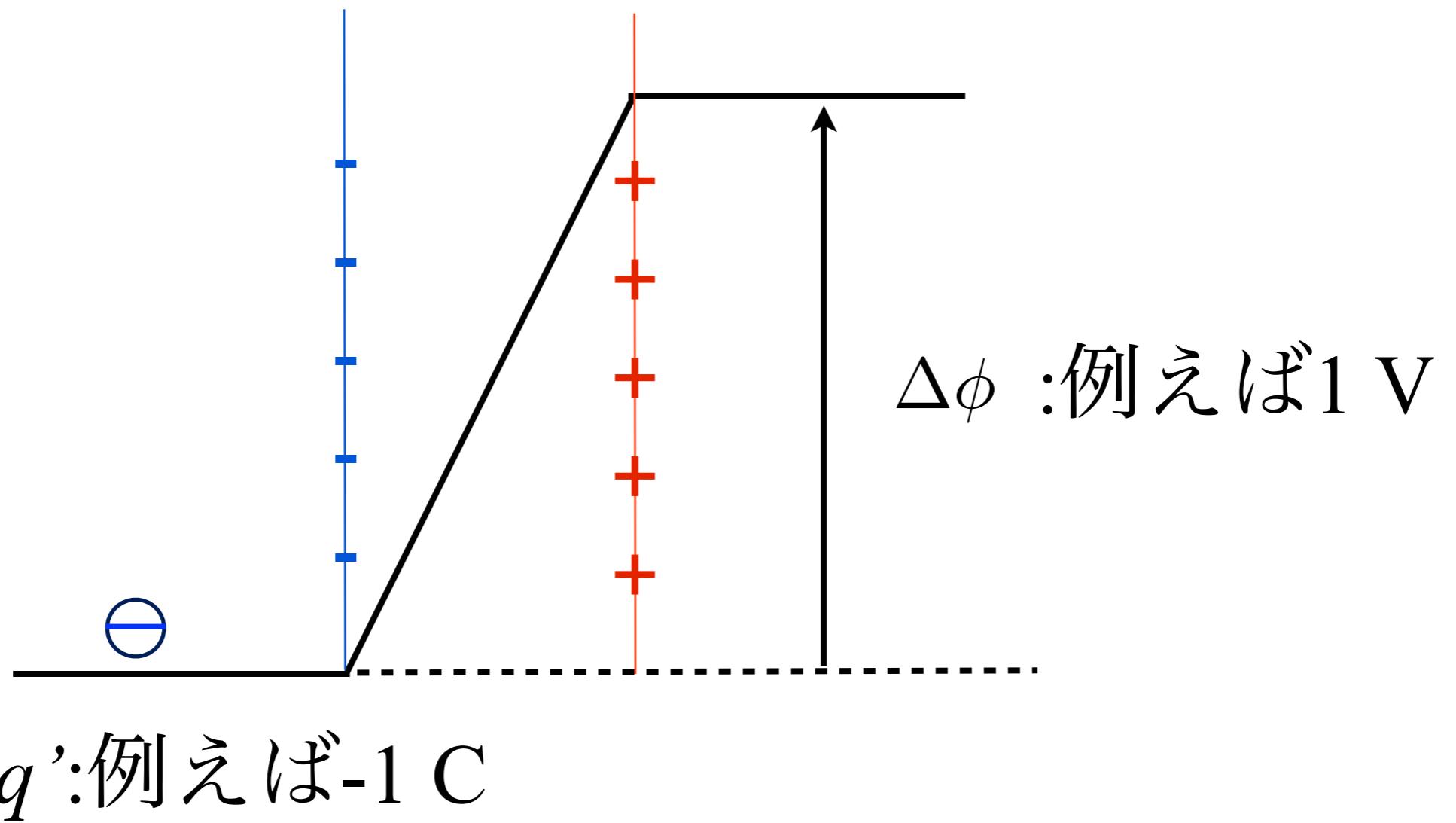
$q'$ : 例えば +1 C

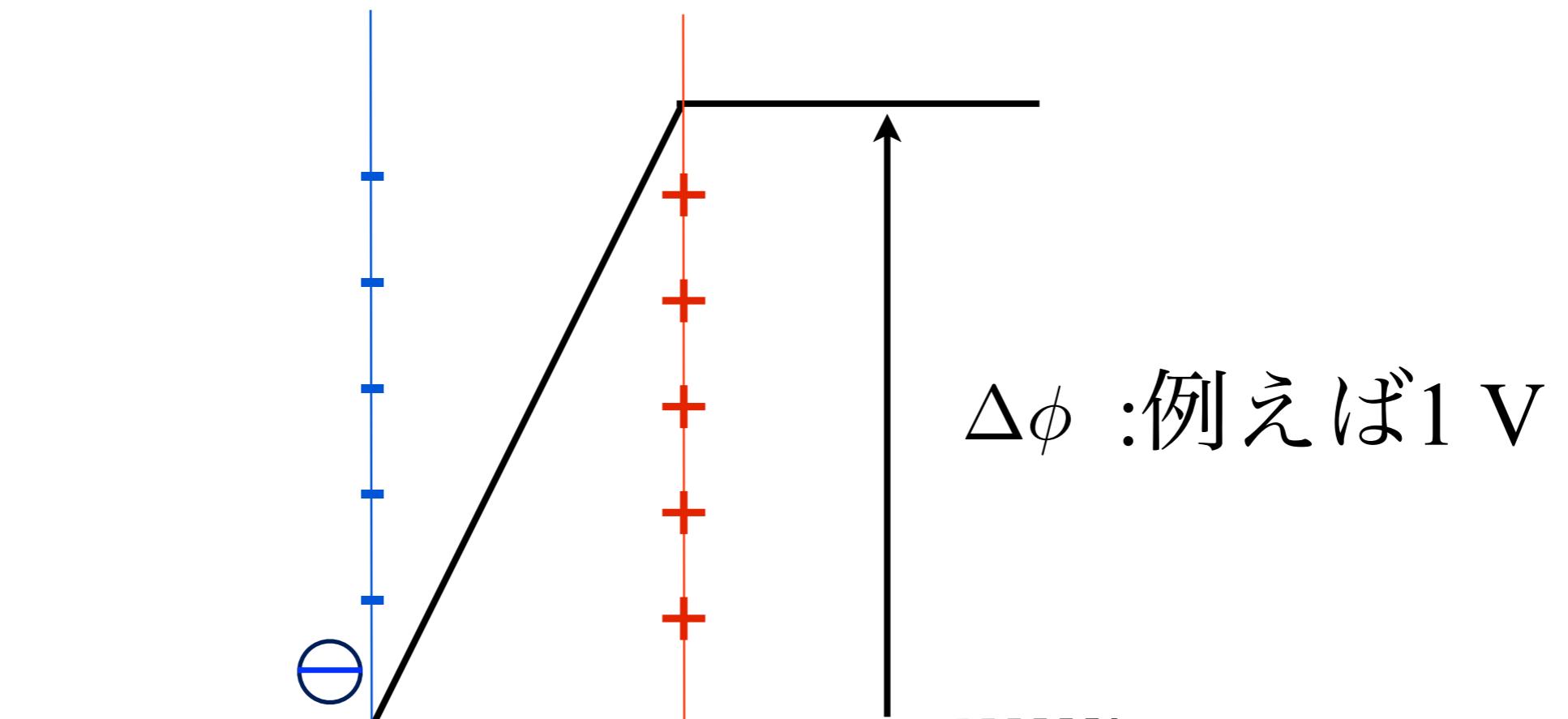
この電位差をつくるものは、電荷の分離





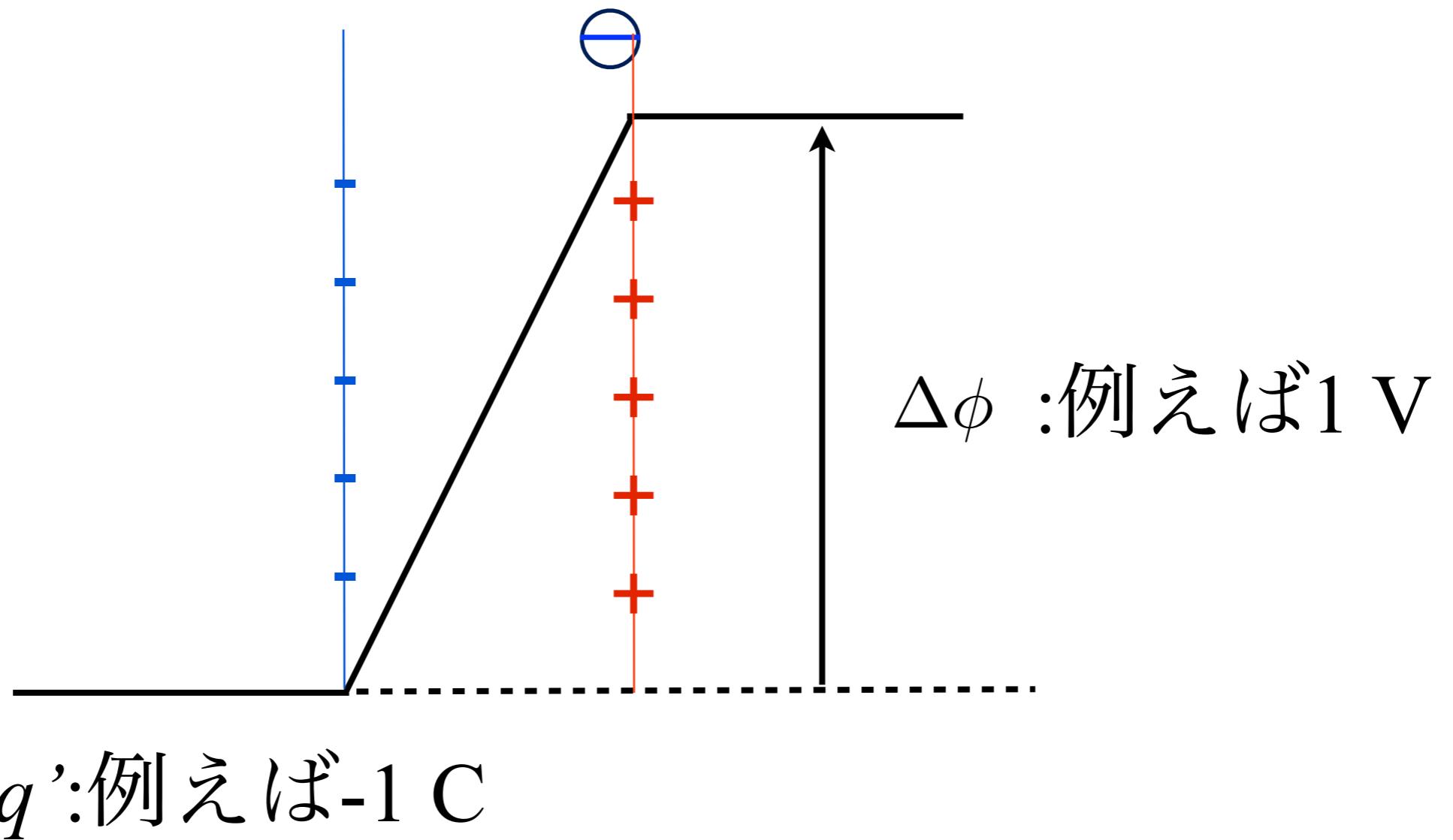
$q'$ :例えば-1 C

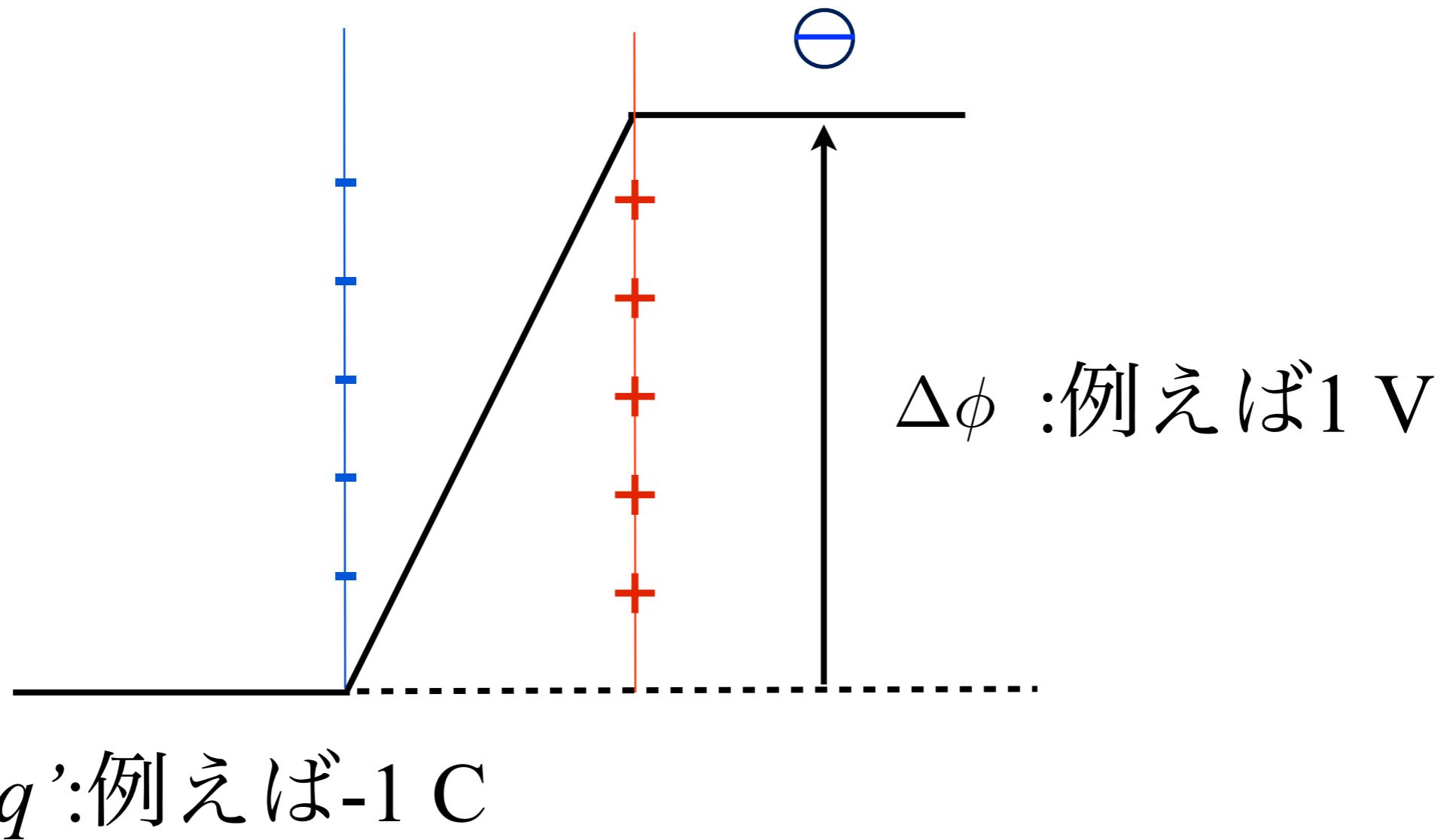




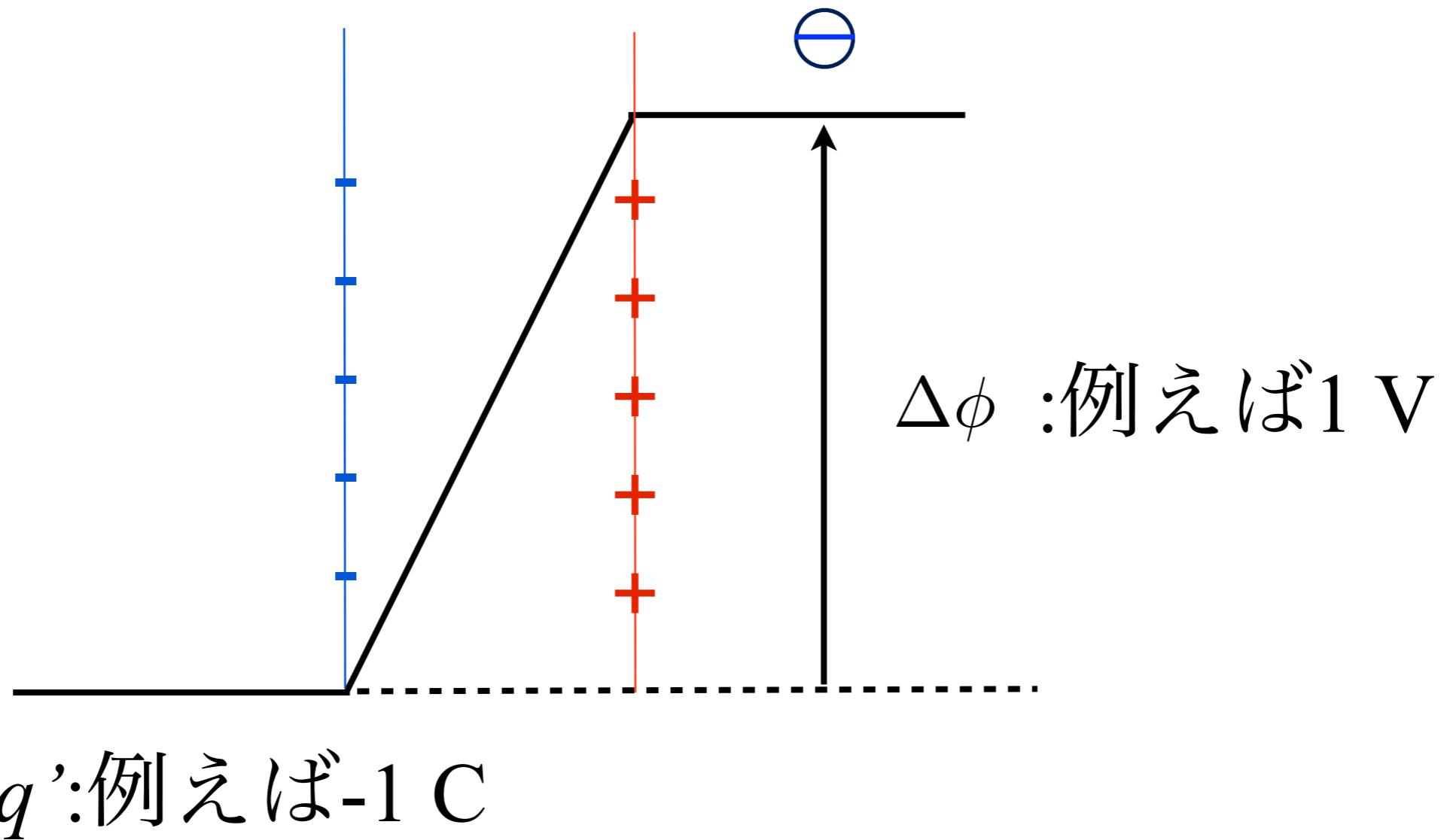
$q$ ':例えば-1 C

$\Delta\phi$  :例えば1 V



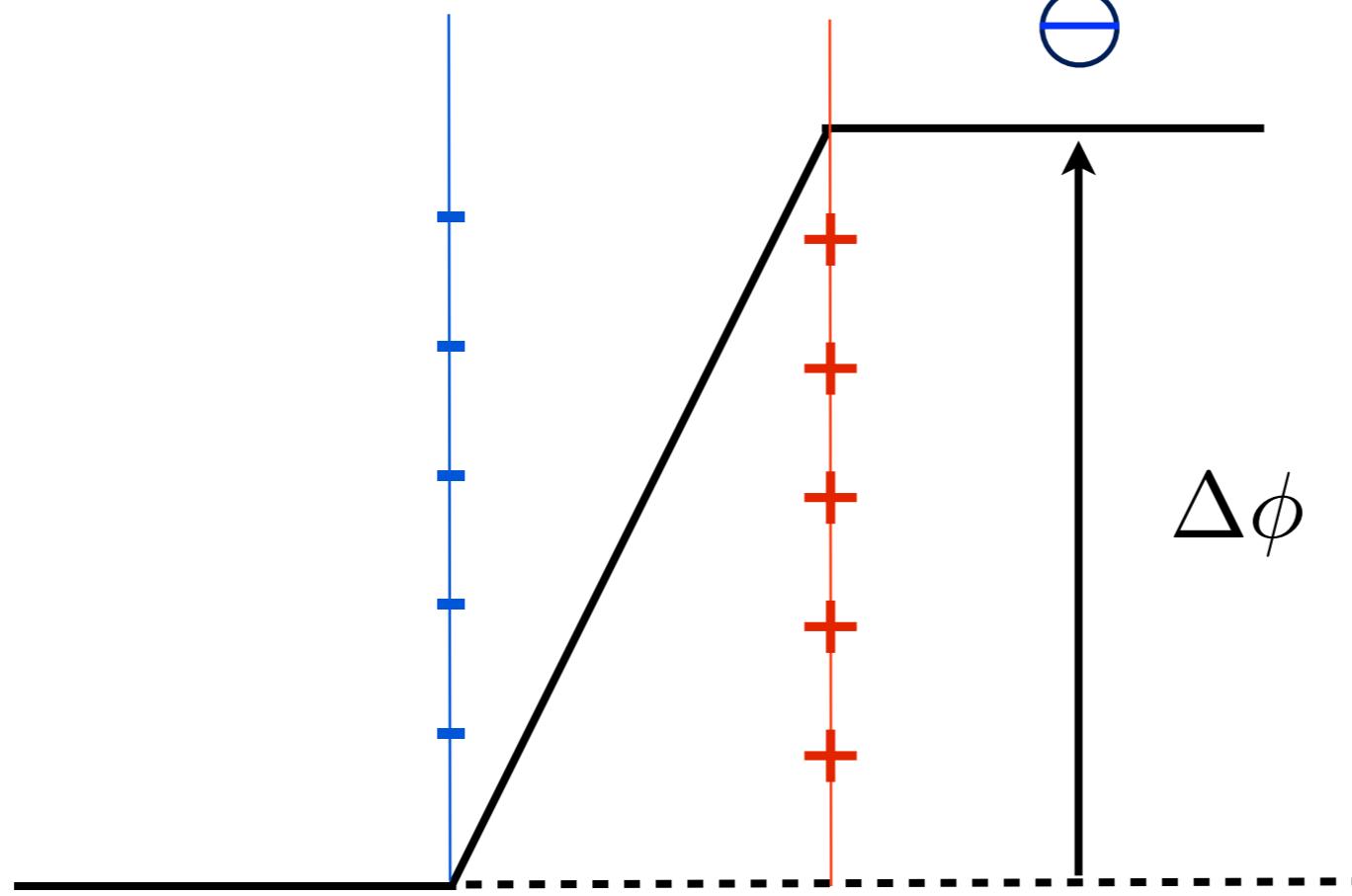


$$\Delta W = q' \phi$$



$$\Delta W = q' \phi$$

-1 J



$q'$ : 例えば -1 C

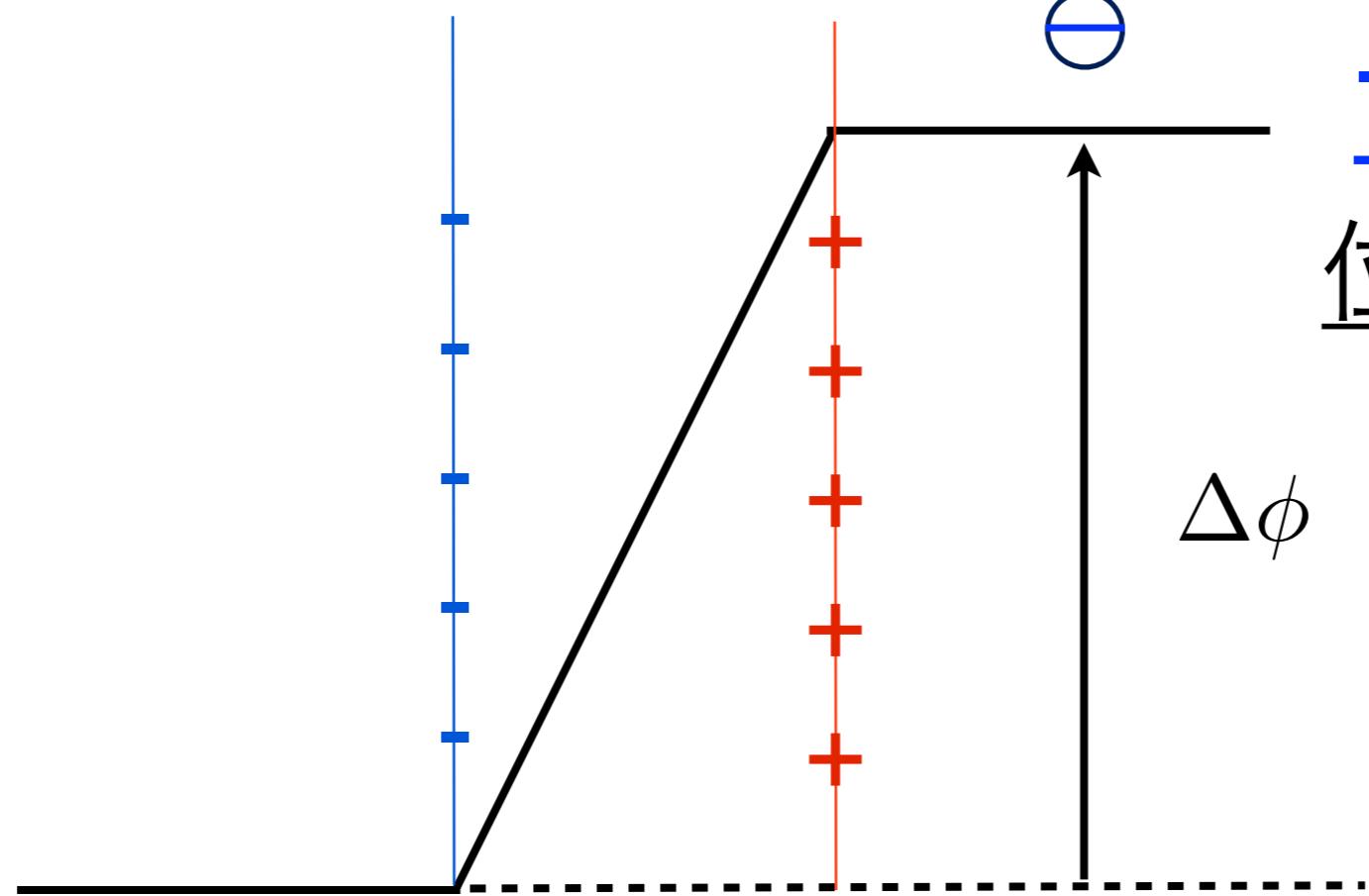
$$\Delta W = q' \phi$$

-1 J



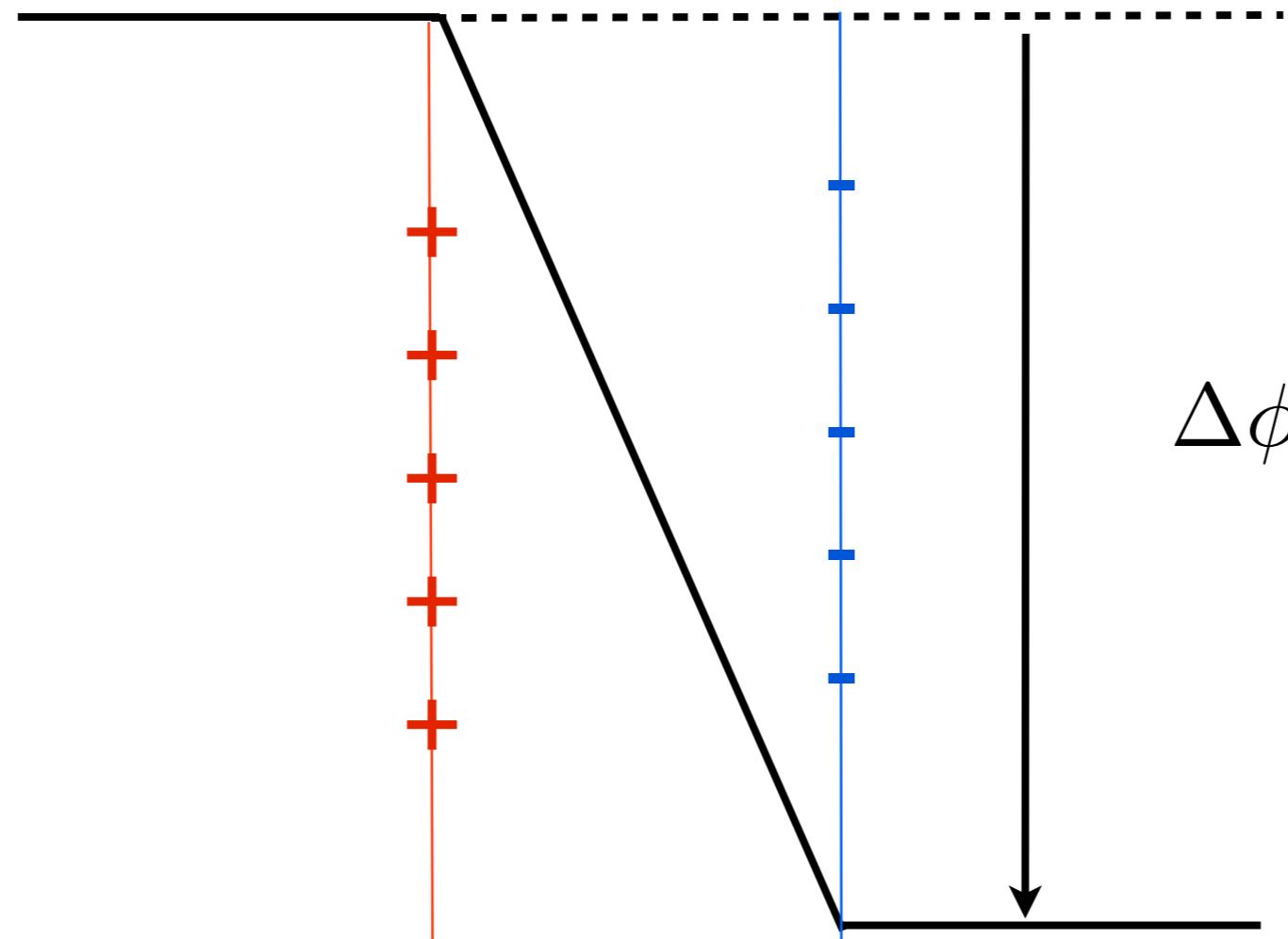
$\leftrightarrow$  の引力で  
位置エネルギー↓

$\Delta\phi$  : 例えば 1 V



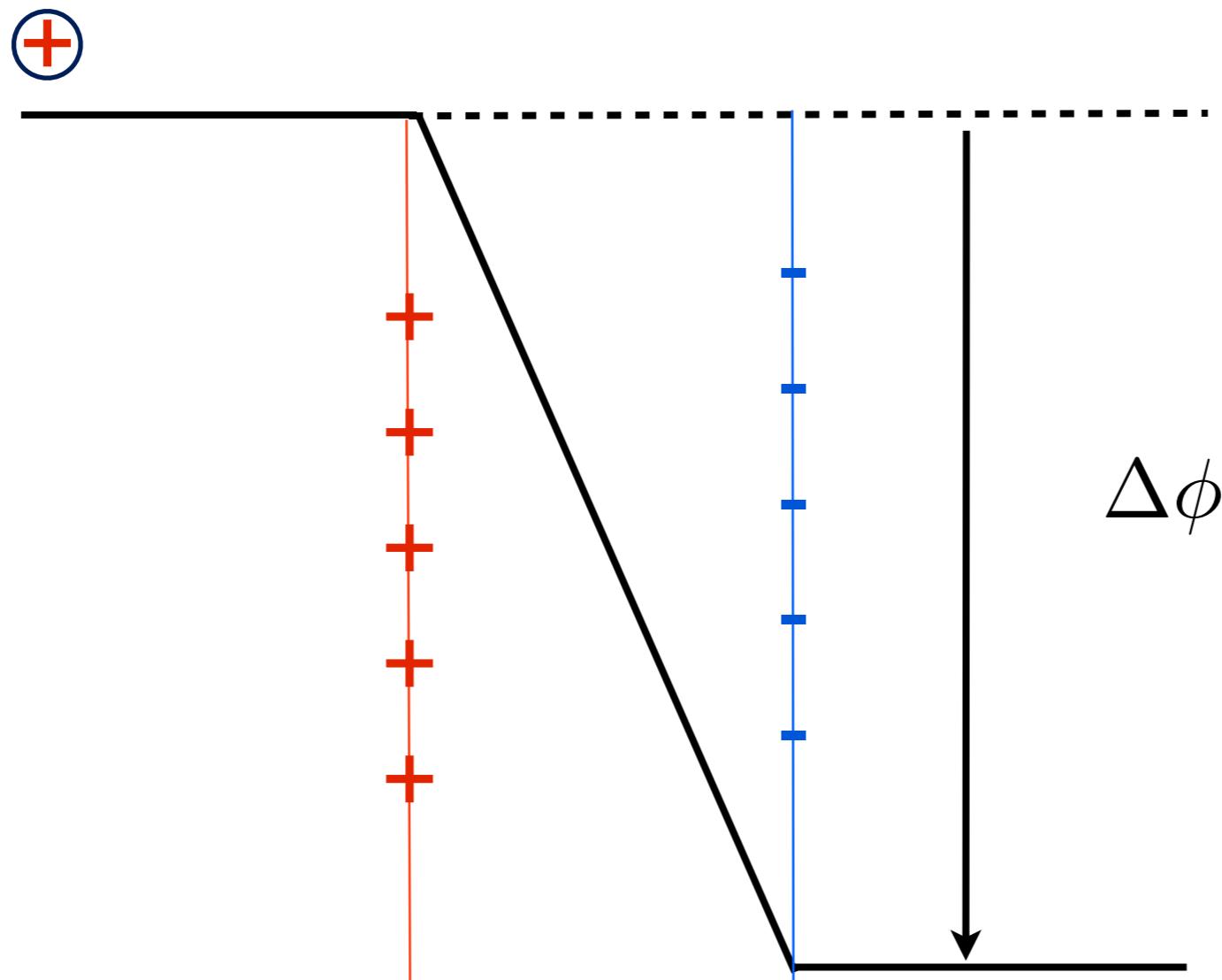
$q'$ : 例えば -1 C

+

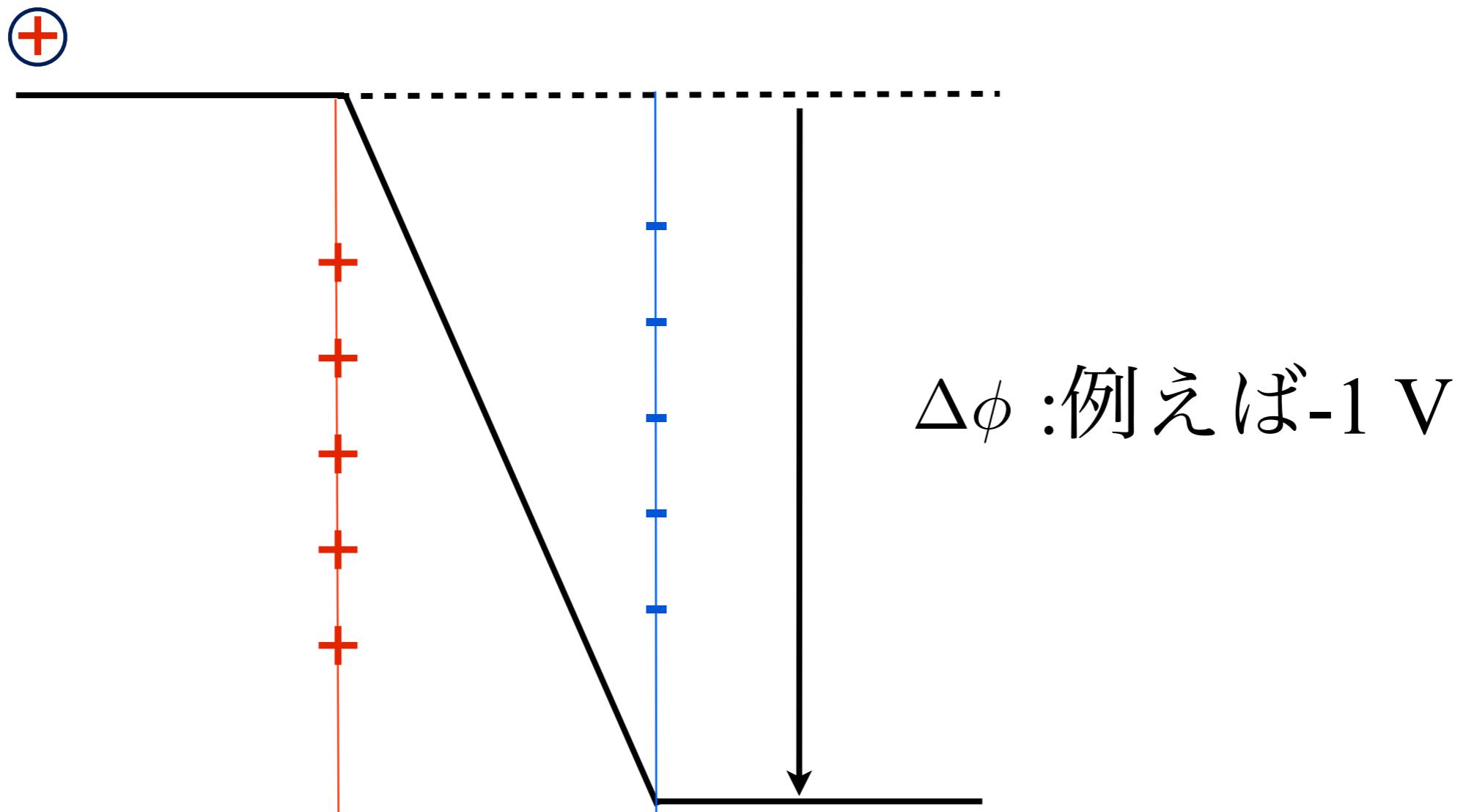


$\Delta\phi$

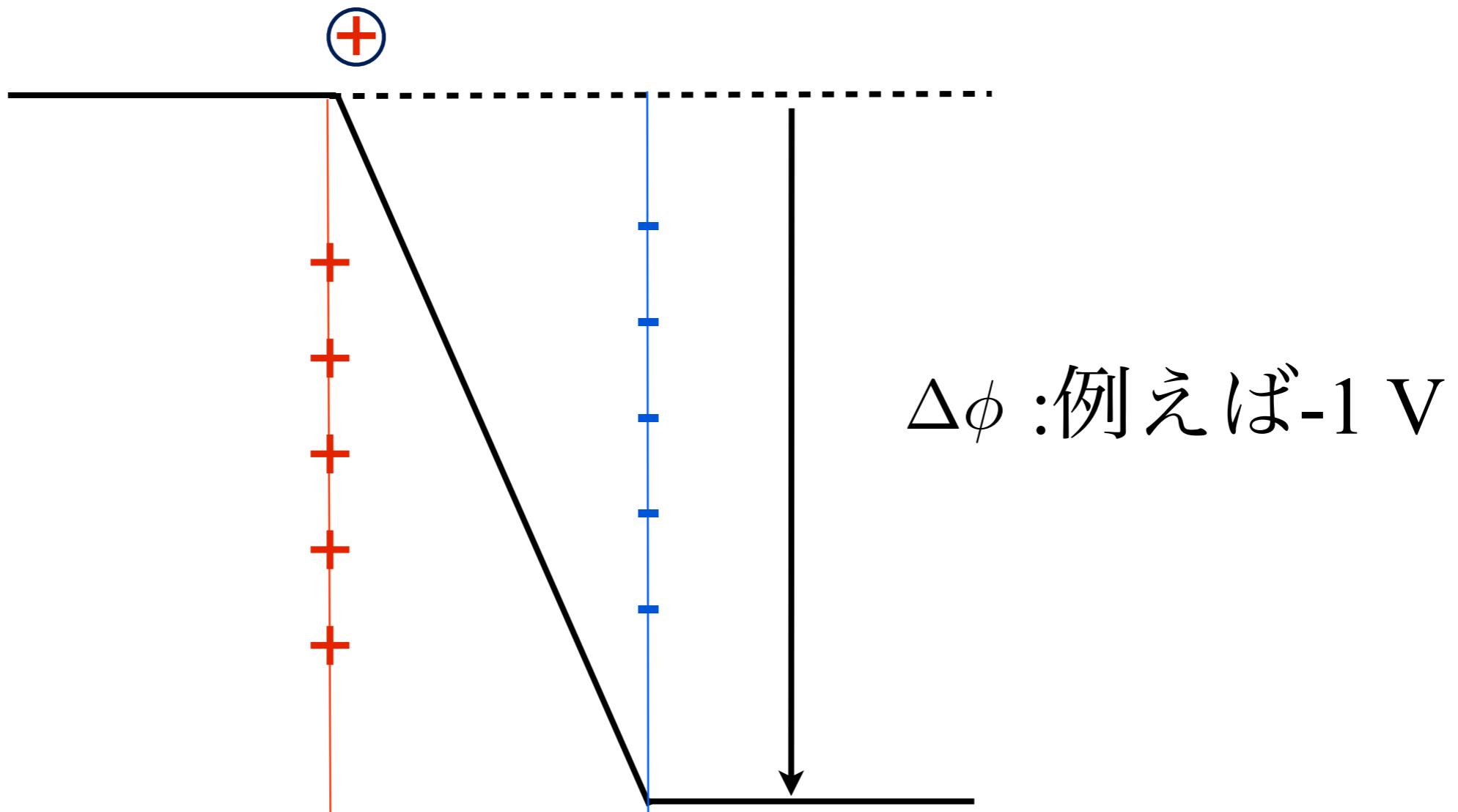
$q'$ : 例えば +1 C



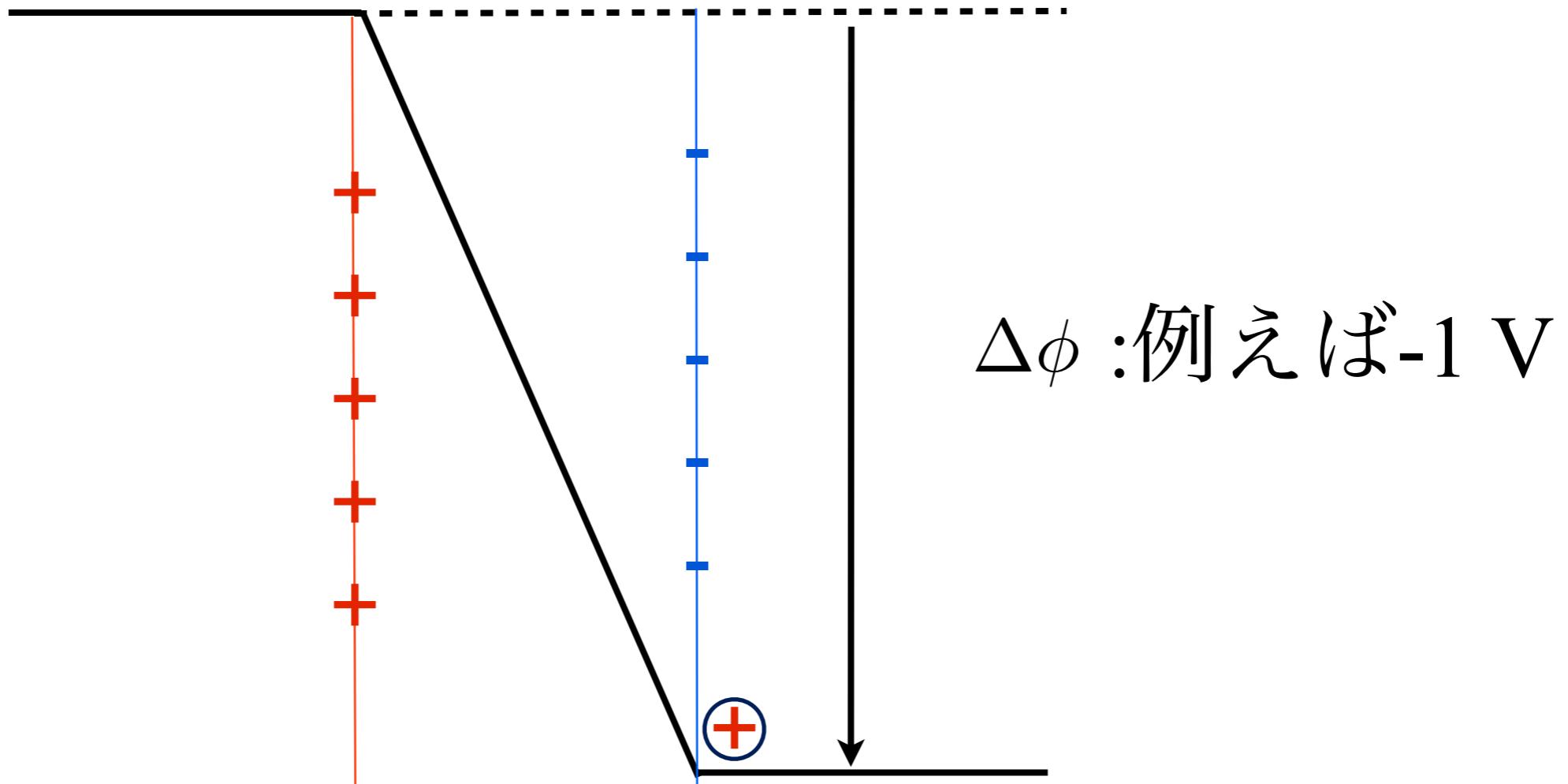
$q$ ':例えば+1 C



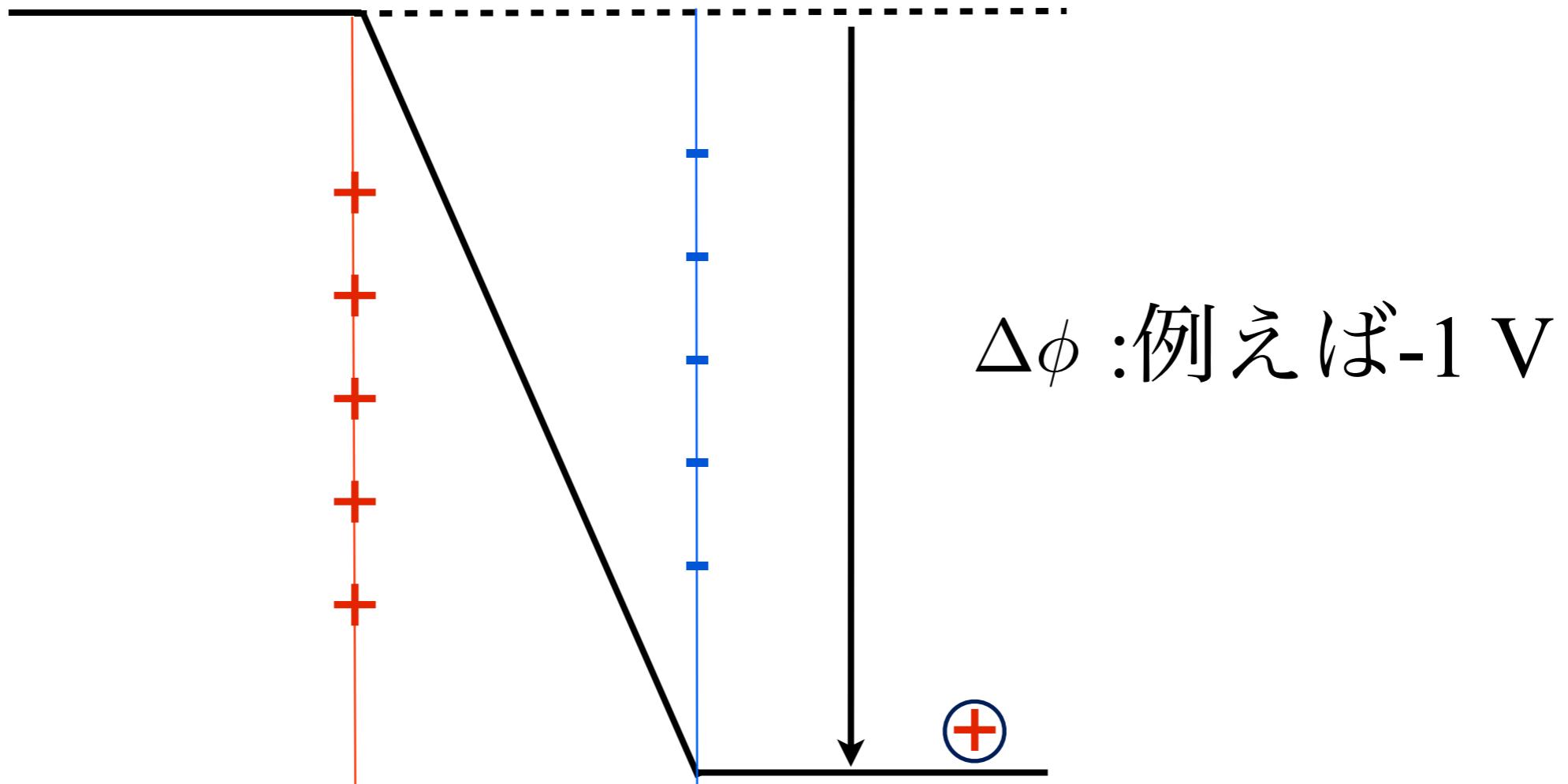
$q$ ':例えば+1 C



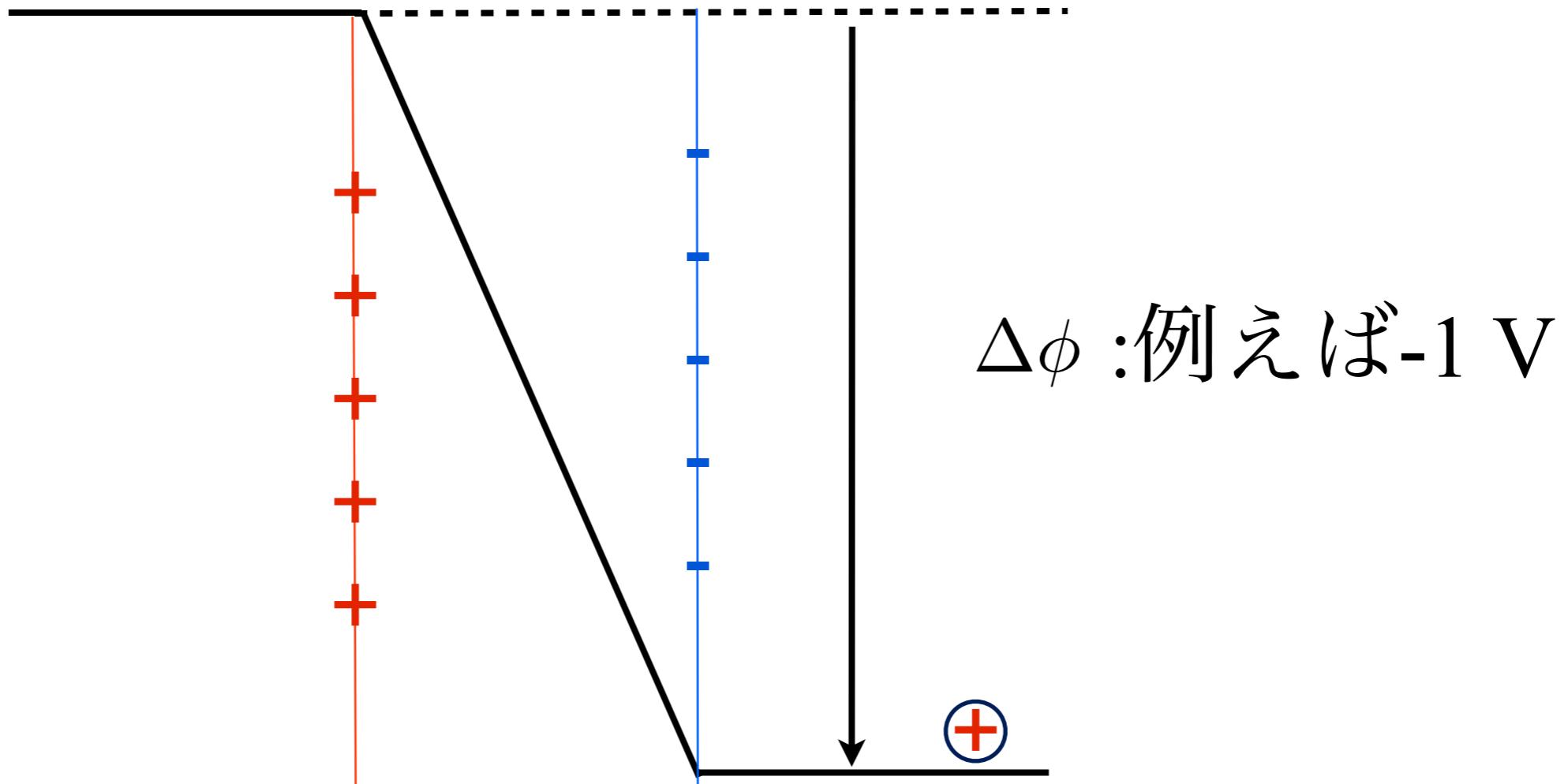
$q$ ':例えば+1 C



$q$ ':例えば+1 C

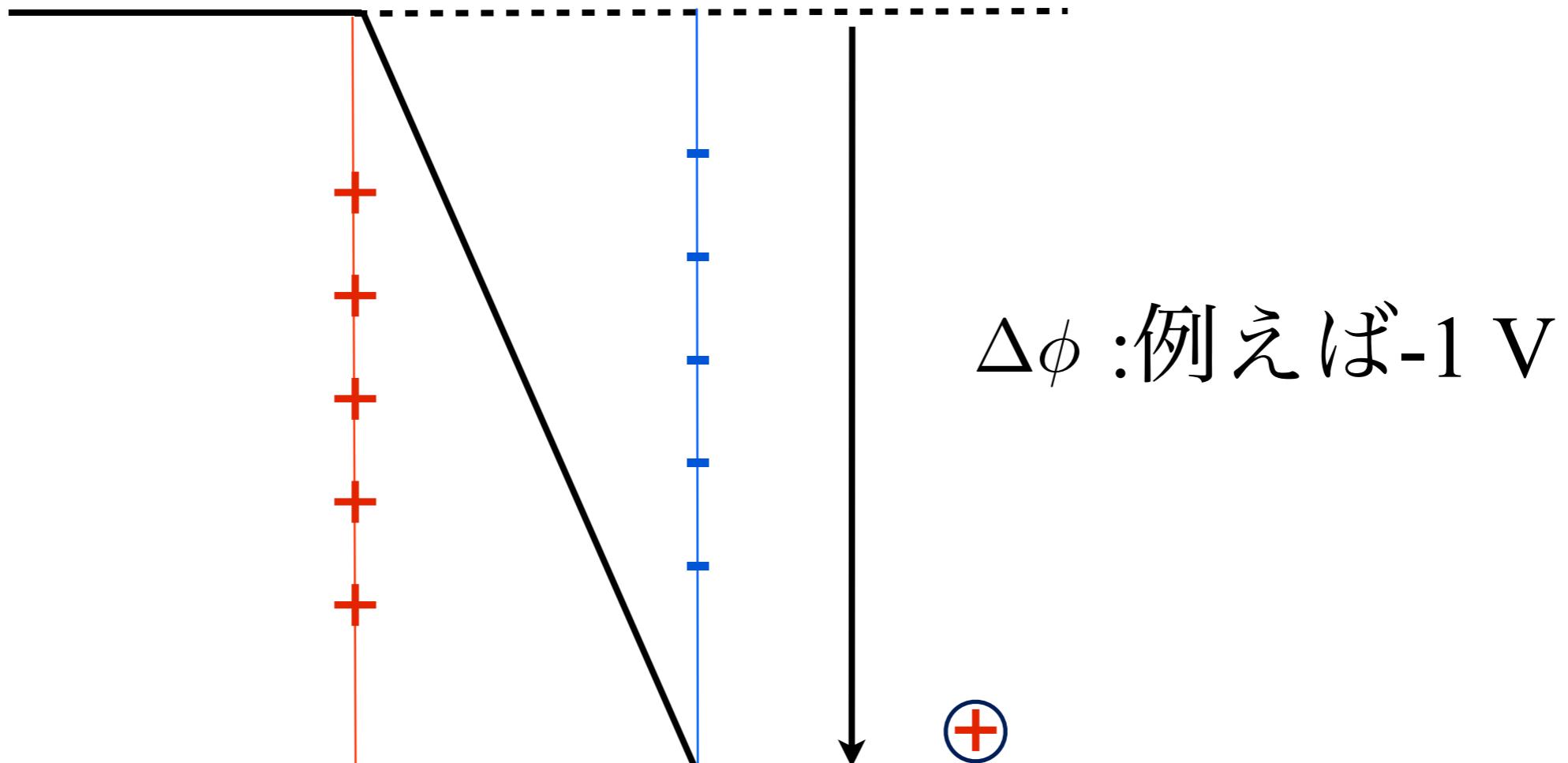


$q'$ : 例えば +1 C



$$\Delta W = q' \phi$$

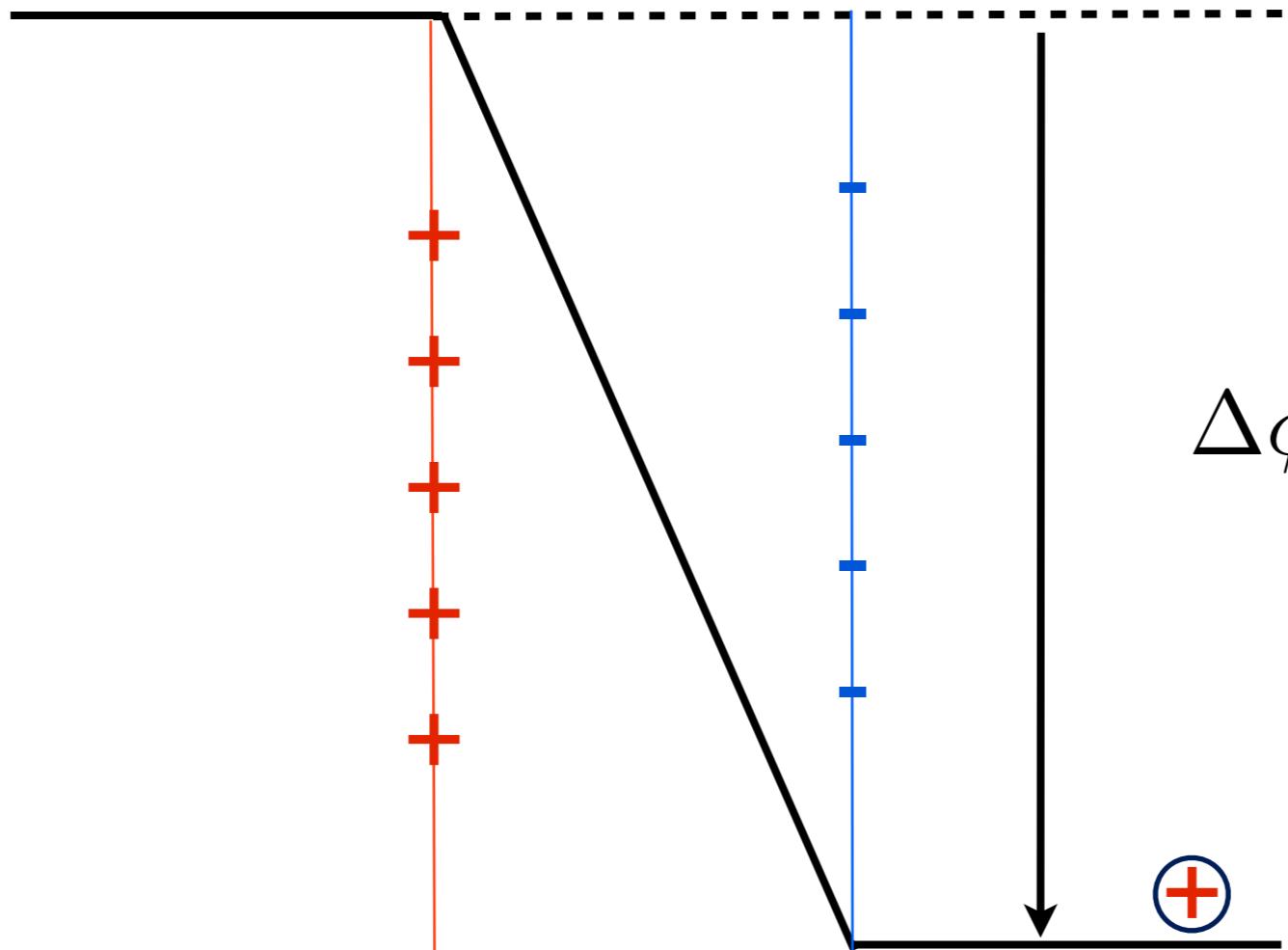
$q$ ':例えば+1 C



-1 J

$$\Delta W = q' \phi$$

$q'$ : 例えば +1 C

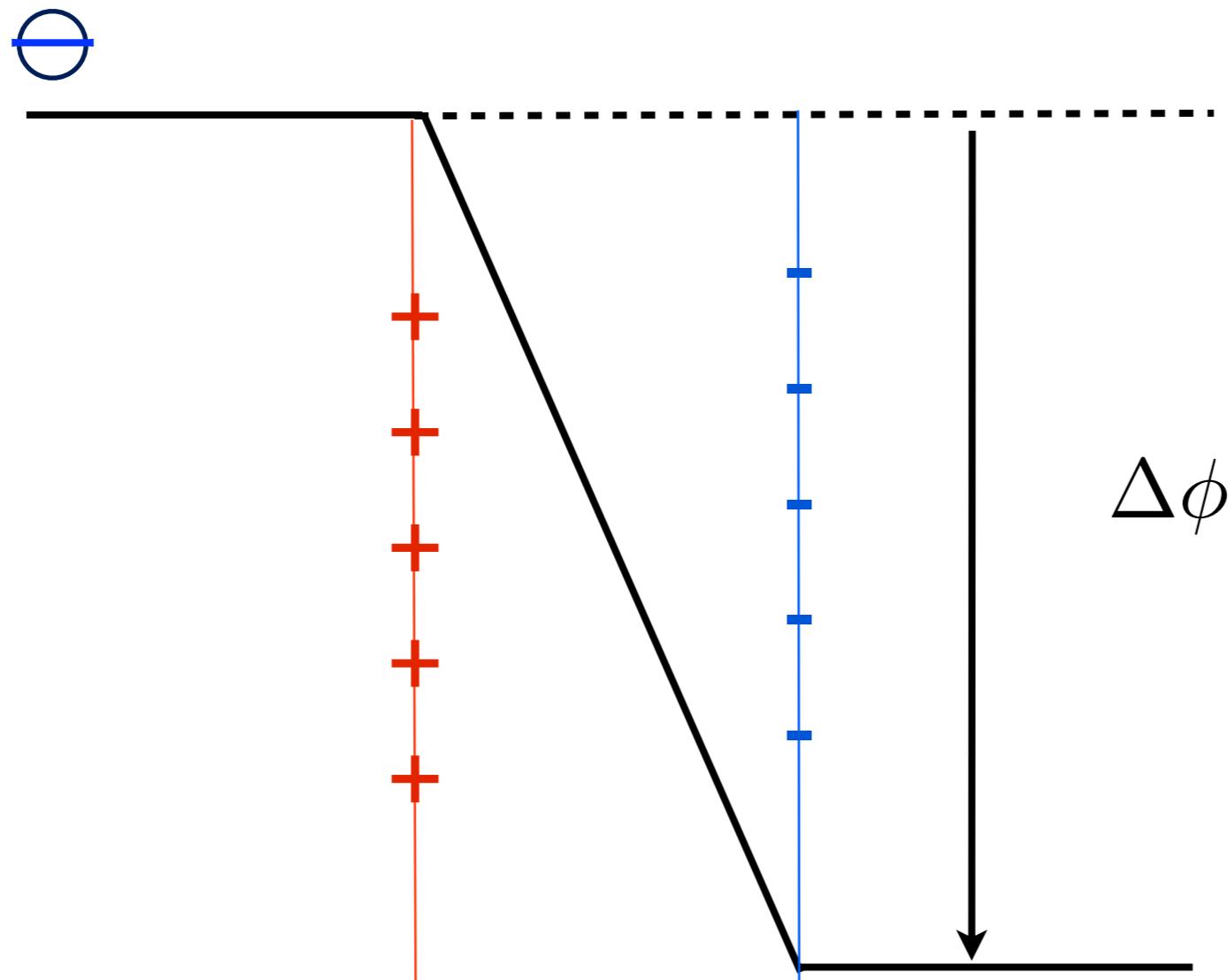


$\Delta\phi$ : 例えば -1 V

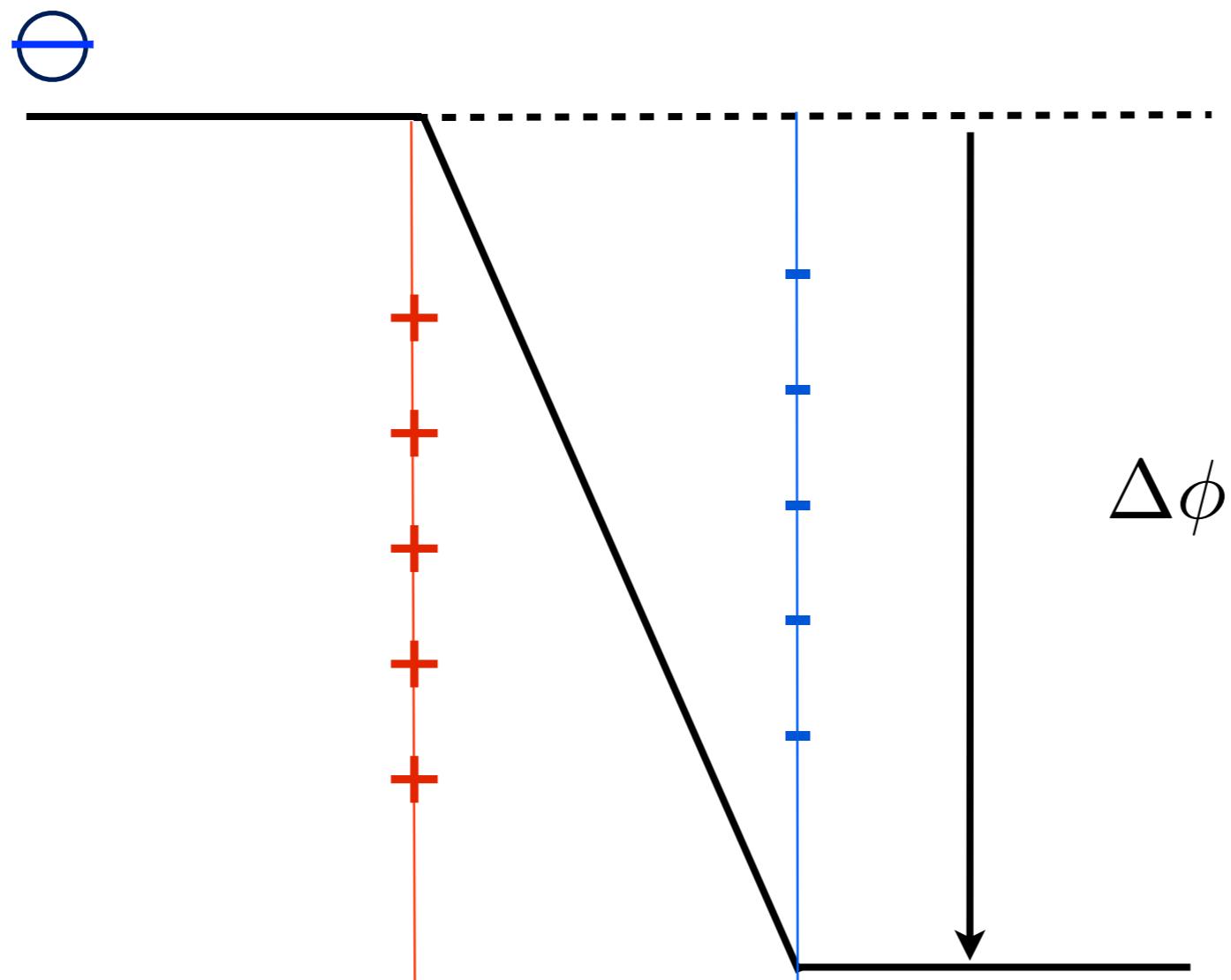
$+\leftrightarrow-$  の引力で

-1 J 位置エネルギー ↓

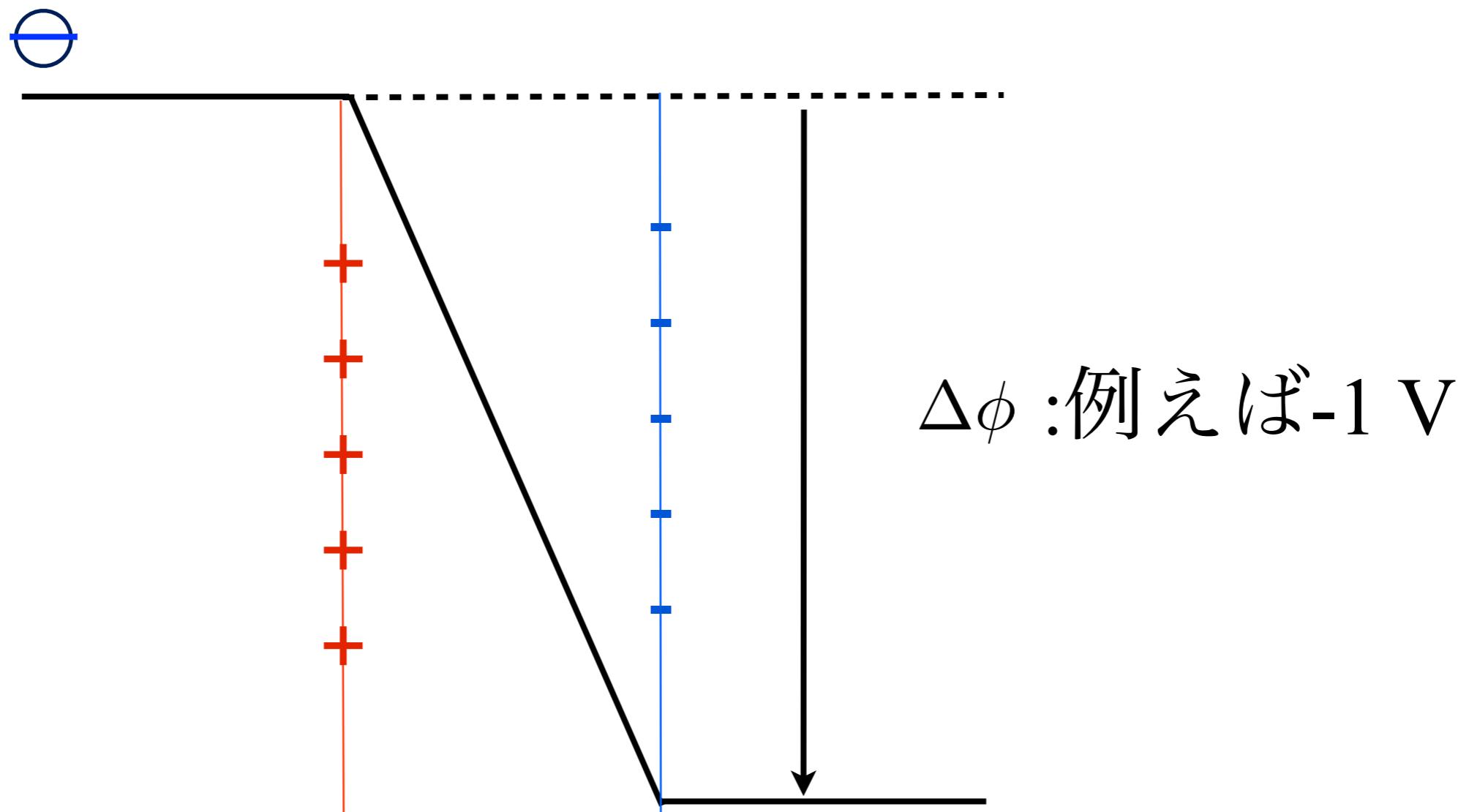
$$\Delta W = q' \phi$$


$$\Delta\phi$$

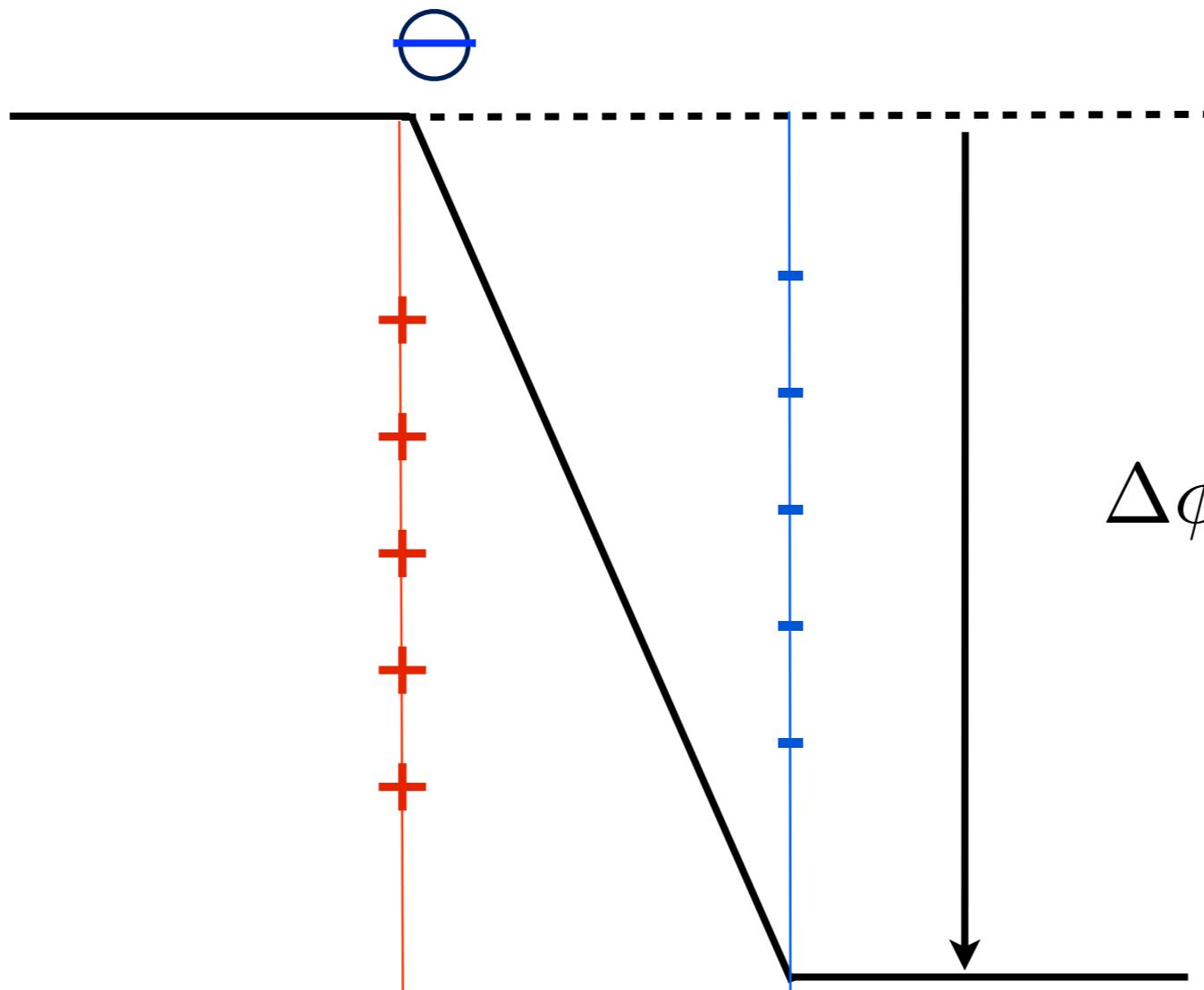
$q$ ':例えば-1 C



$q$ ':例えば-1 C

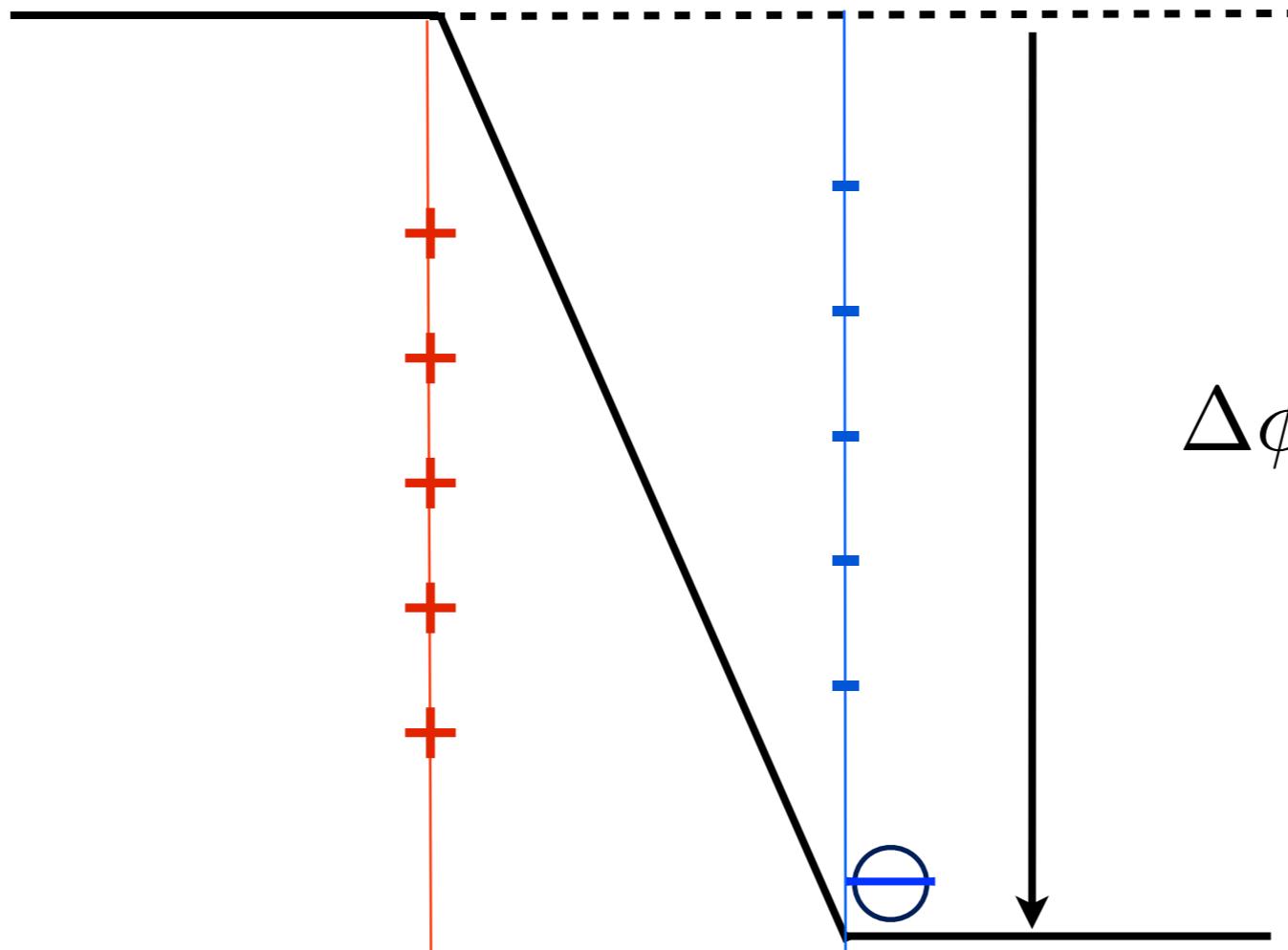


$q$  : 例えば -1 C



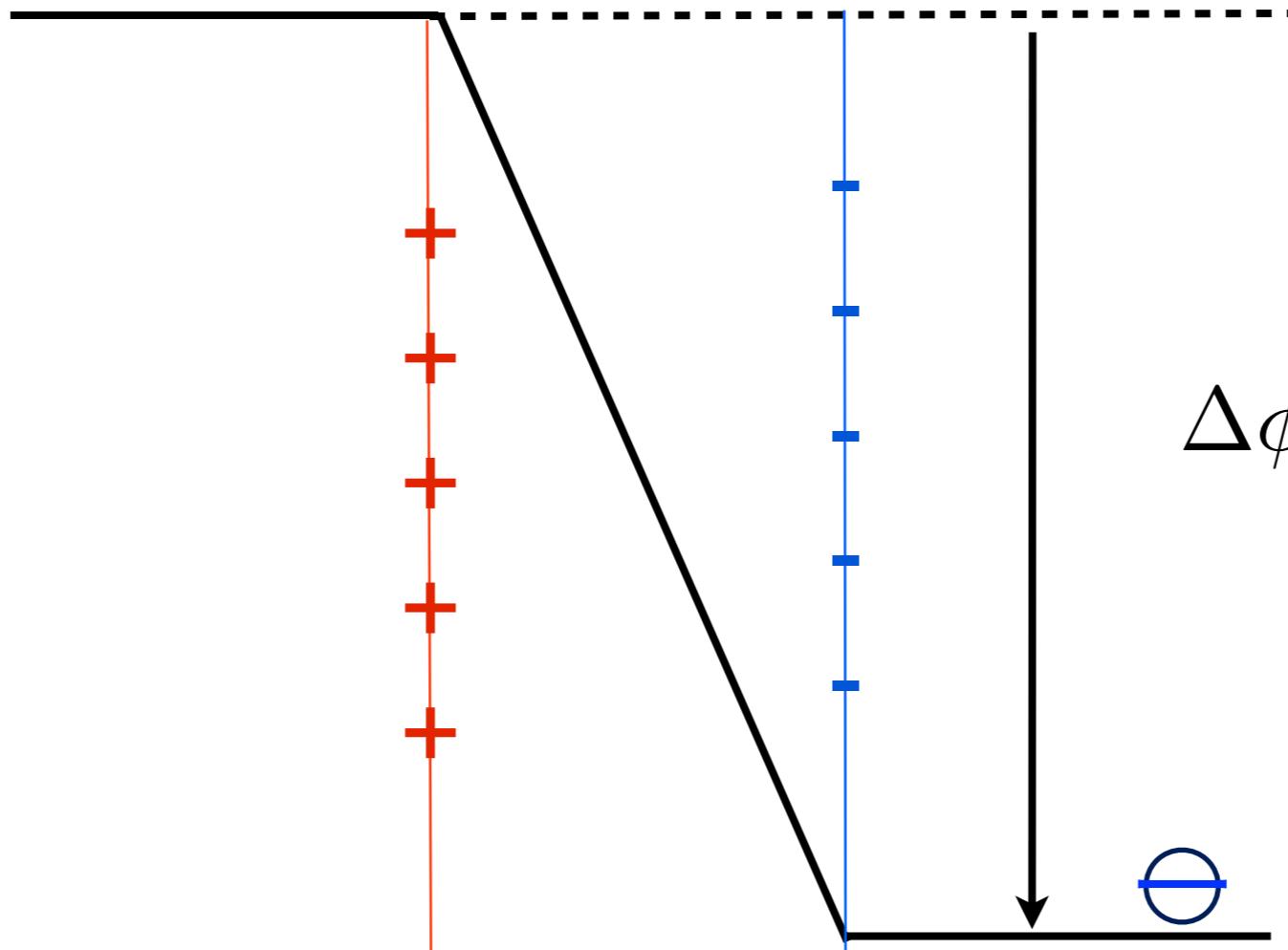
$\Delta\phi$  : 例えば -1 V

$q$  : 例えば -1 C



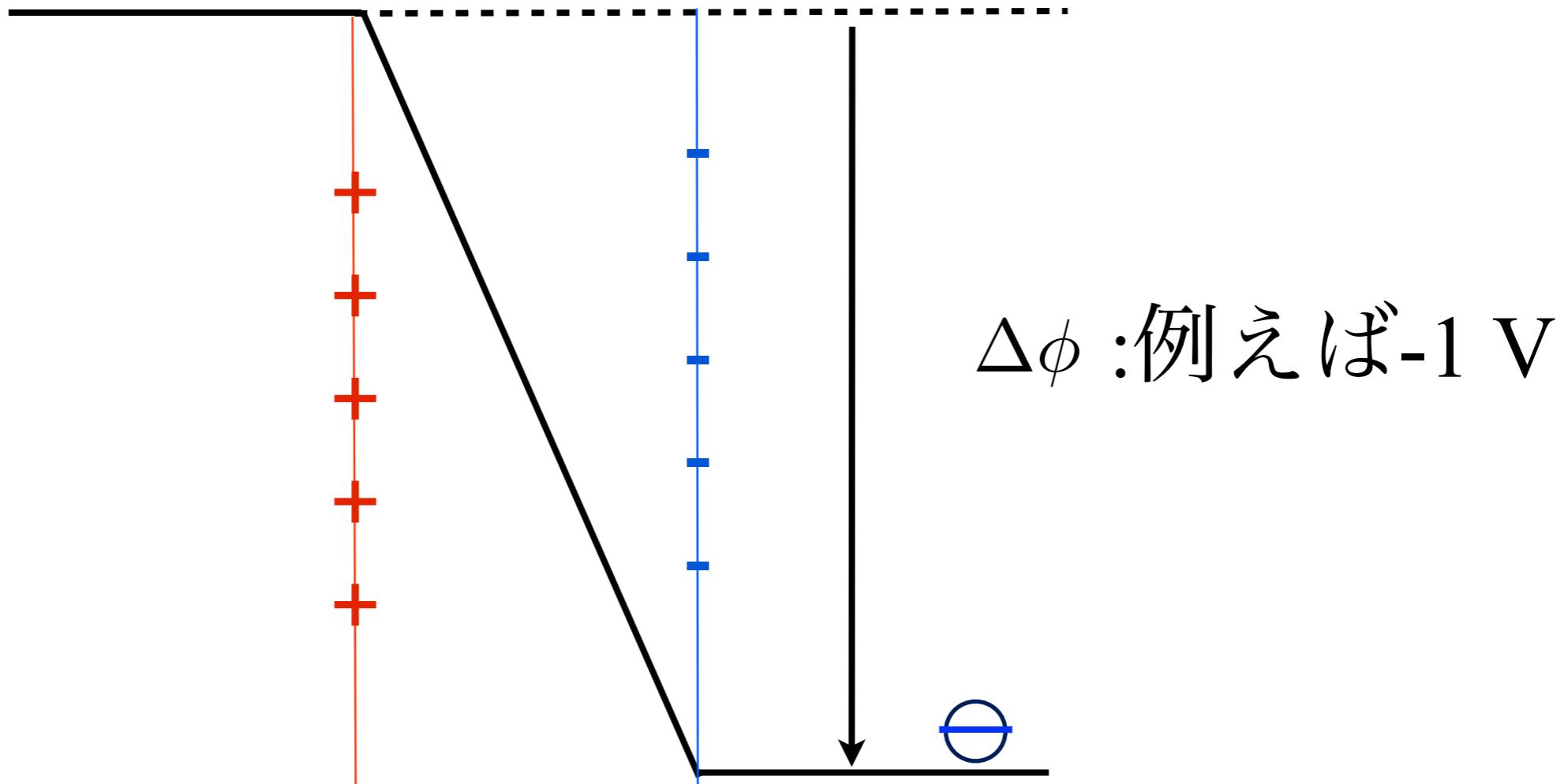
$\Delta\phi$  : 例えば -1 V

$q$  : 例えば -1 C



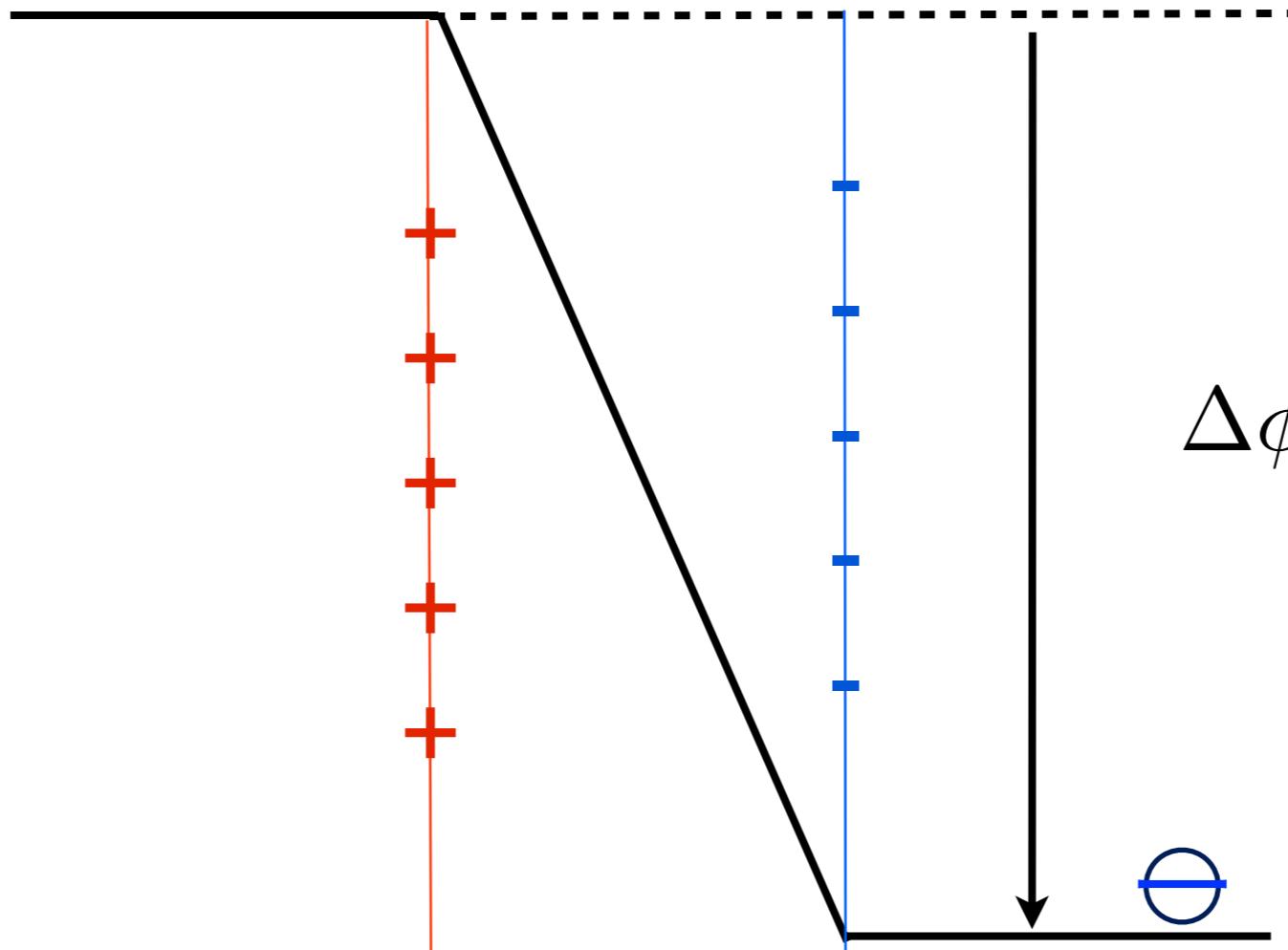
$\Delta\phi$  : 例えば -1 V

$q$ ':例えば-1 C



$$\Delta W = q' \phi$$

$q$ ':例えば-1 C

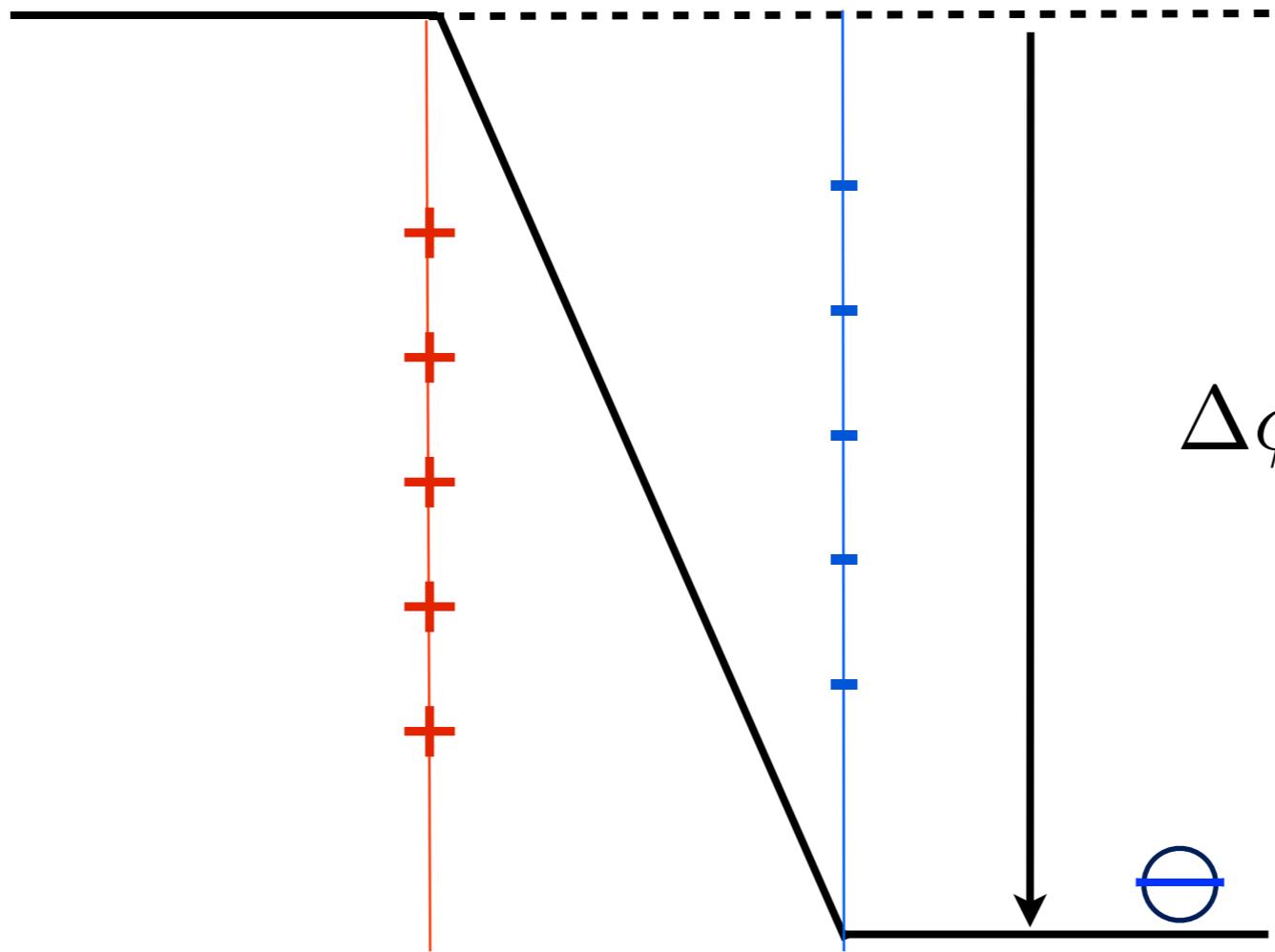


$\Delta\phi$  :例えば-1 V

+ 1 J

$$\Delta W = q' \phi$$

$q'$ : 例えば-1 C



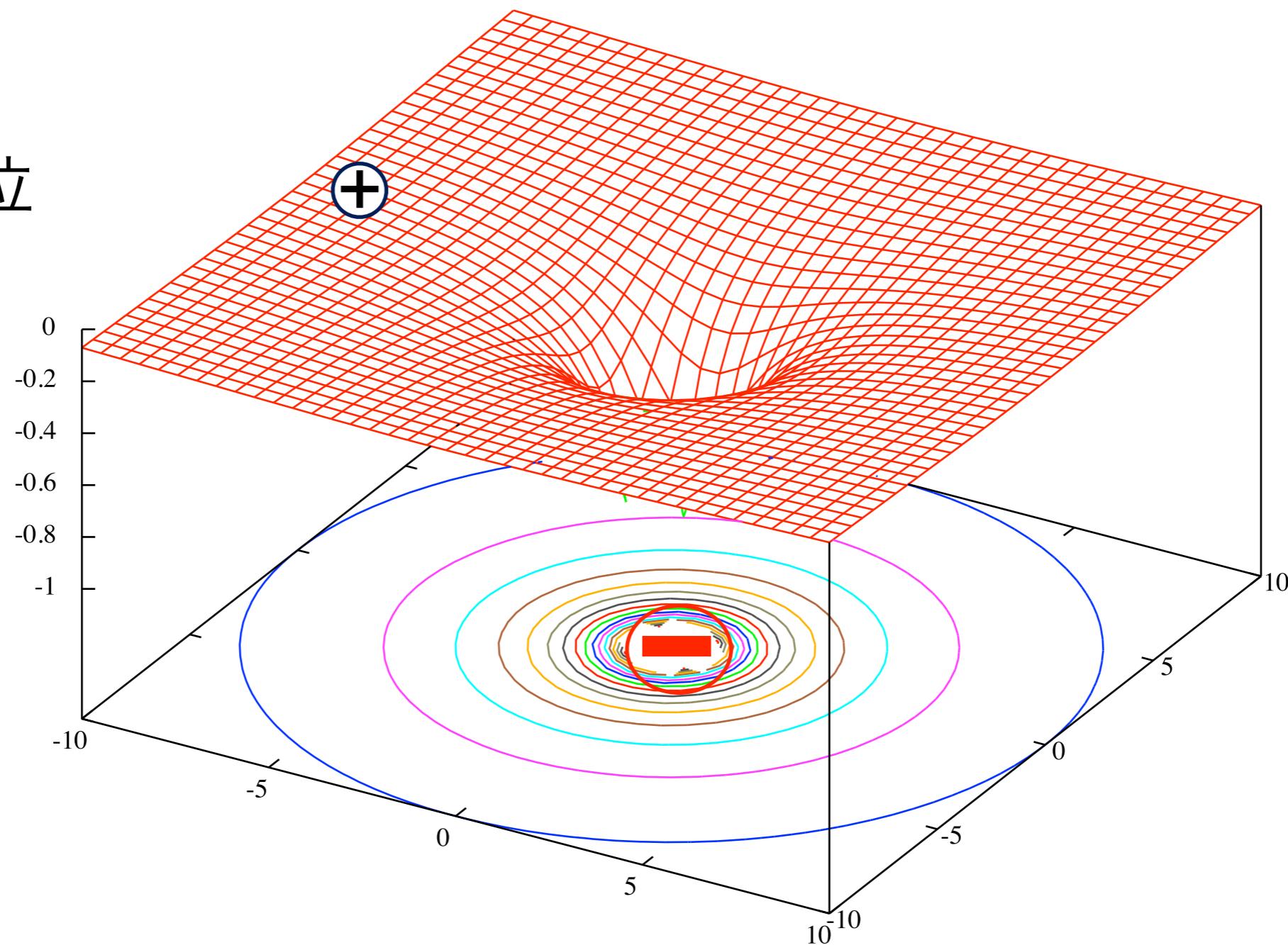
$\Delta\phi$ : 例えば-1 V

- ⇄ - の斥力で

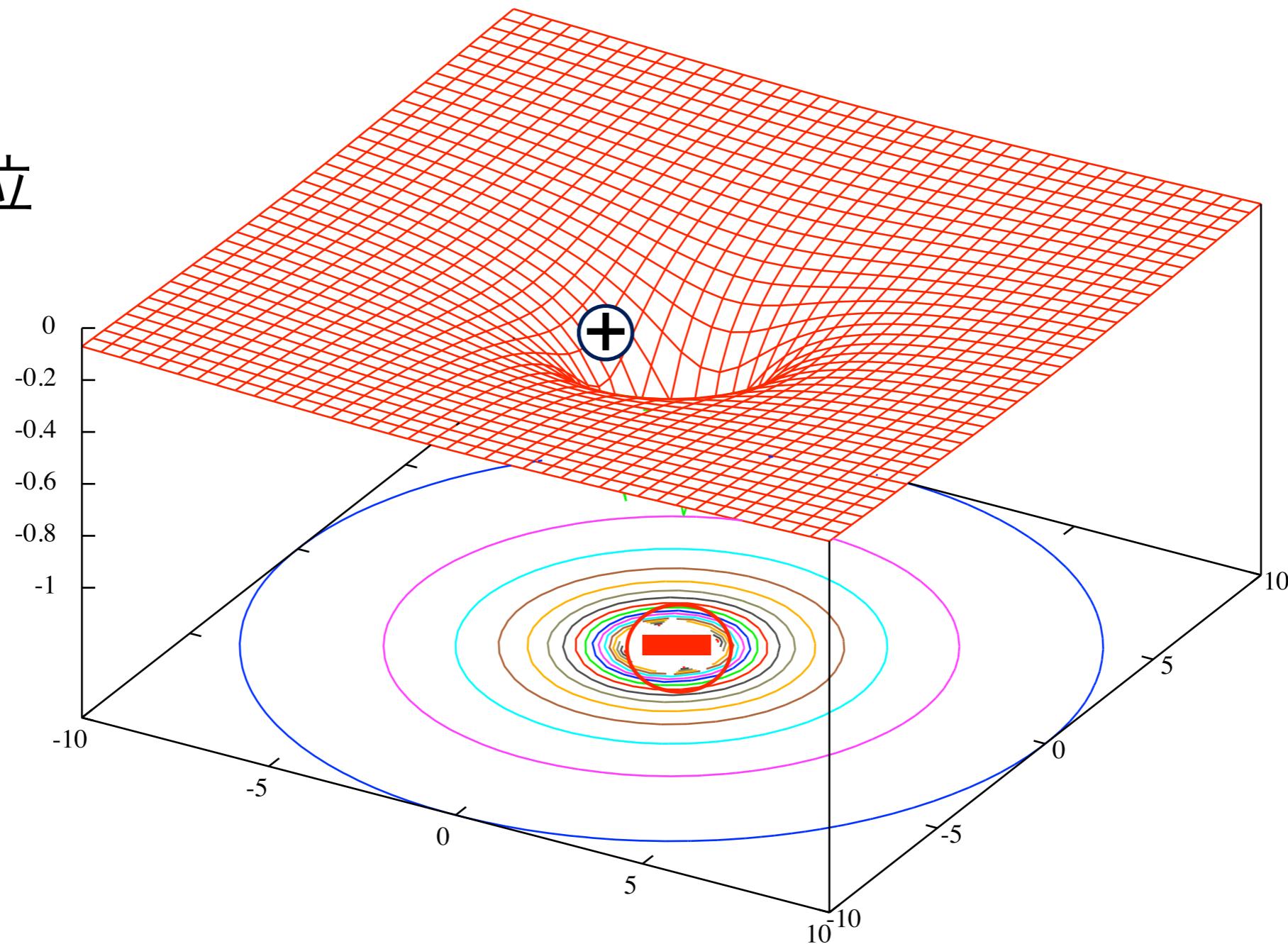
+ 1 J 位置エネルギー ↑

$$\Delta W = q' \phi$$

$\phi$  (ファイ)  
:potential 電位



$\phi$  (ファイ)  
:potential 電位



$ze$  (charge per ion)  $\rightarrow$  charge per mol

$$zeN_{\text{Avogadro}} = zF$$

$$F = eN_{\text{Avogadro}} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$1.60218 \times 10^{-19} \quad 6.02214 \times 10^{23}$$

[C / molecule] [molecule / mol]

$$\Delta W = q\phi = zF\phi$$

[CV mol<sup>-1</sup>] = [J mol<sup>-1</sup>]

電気化学ポテンシャル

electrochemical potential

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i + z_i F \phi$$

各項の意味は？

電気化学ポテンシャル

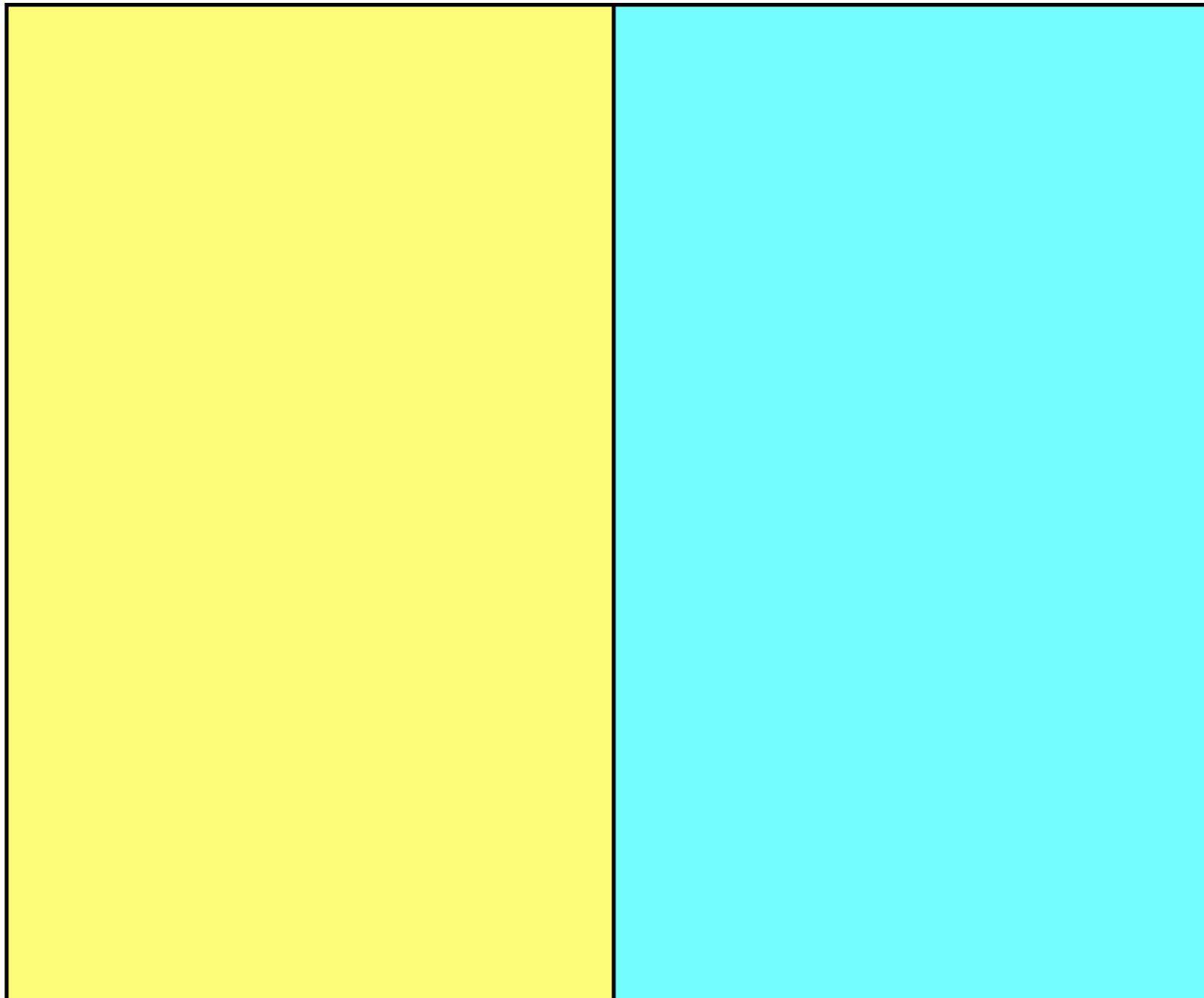
electrochemical potential

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i + z_i F \phi$$

各項の意味は？

化学ポテンシャルに電位による位置エネルギーを加えた

## 應用：溶媒抽出



油相

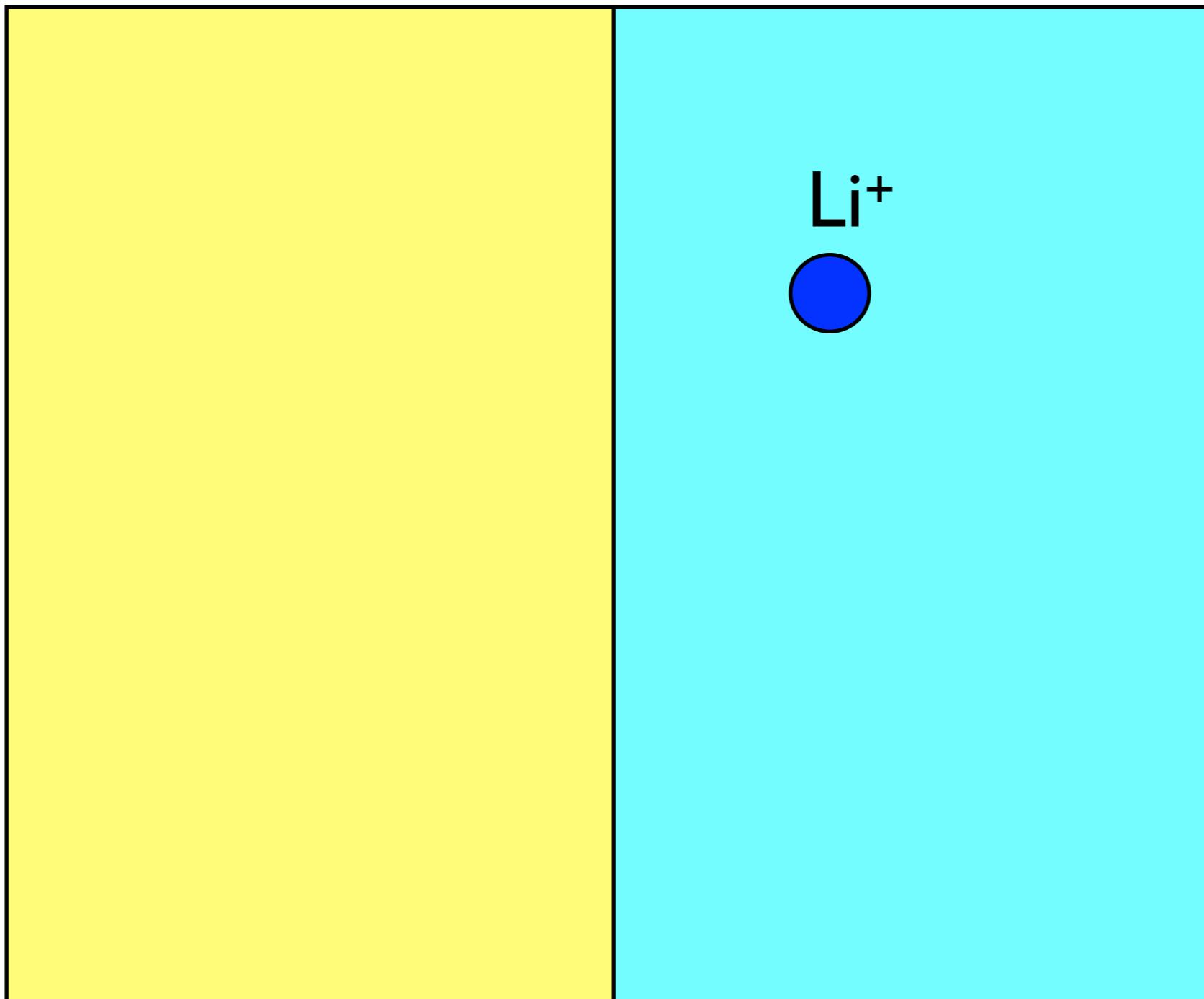
1,2-Dichloroethane

水相

$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{Li}^+}^\ominus = +0.49_3 \text{ V}$$

(= 5720 K)

# 應用：溶媒抽出



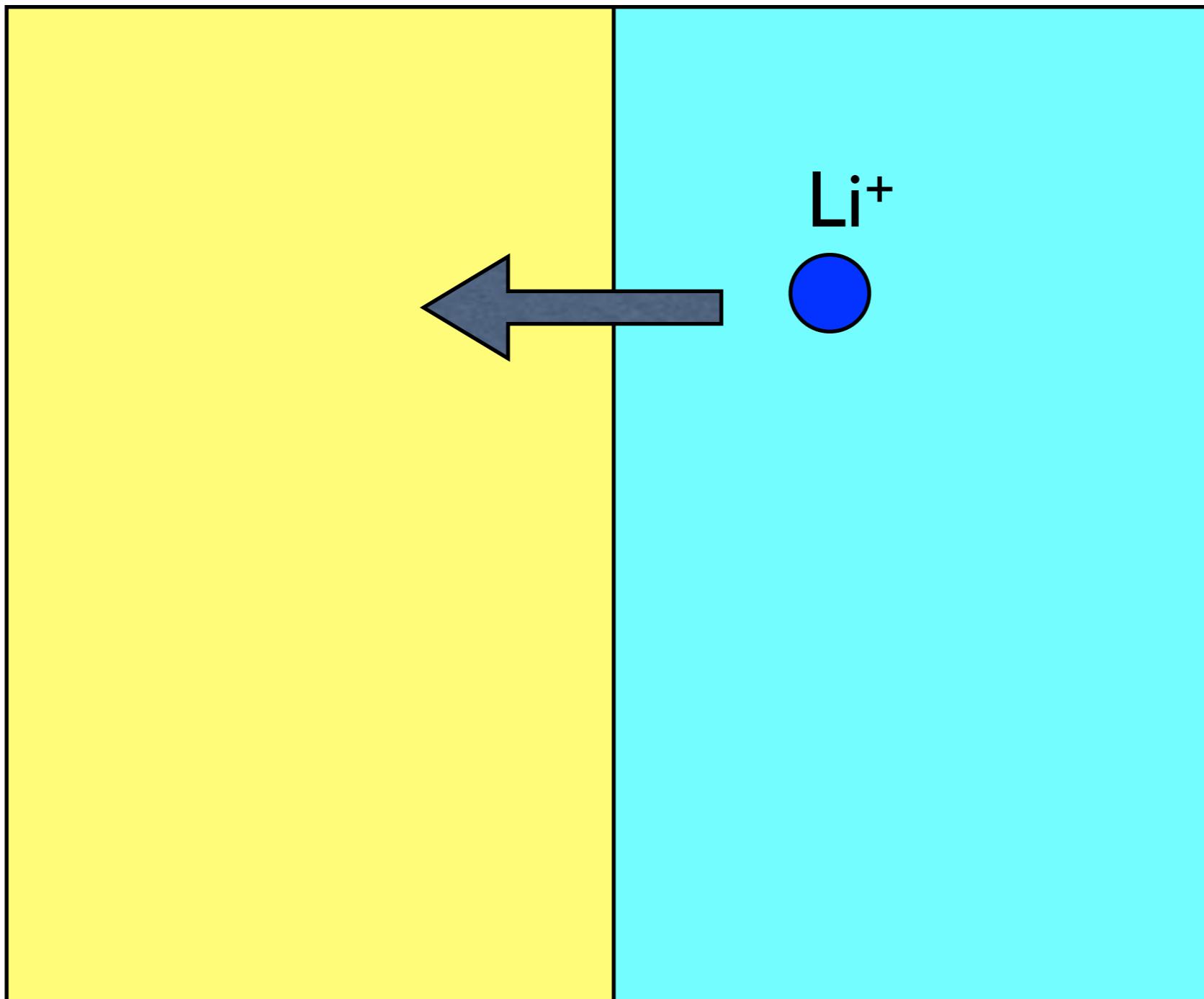
油相

1,2-Dichloroethane

水相

$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{Li}^+}^\ominus = +0.49_3 \text{ V}$$
$$(\text{=} 5720 \text{ K})$$

# 應用：溶媒抽出



油相

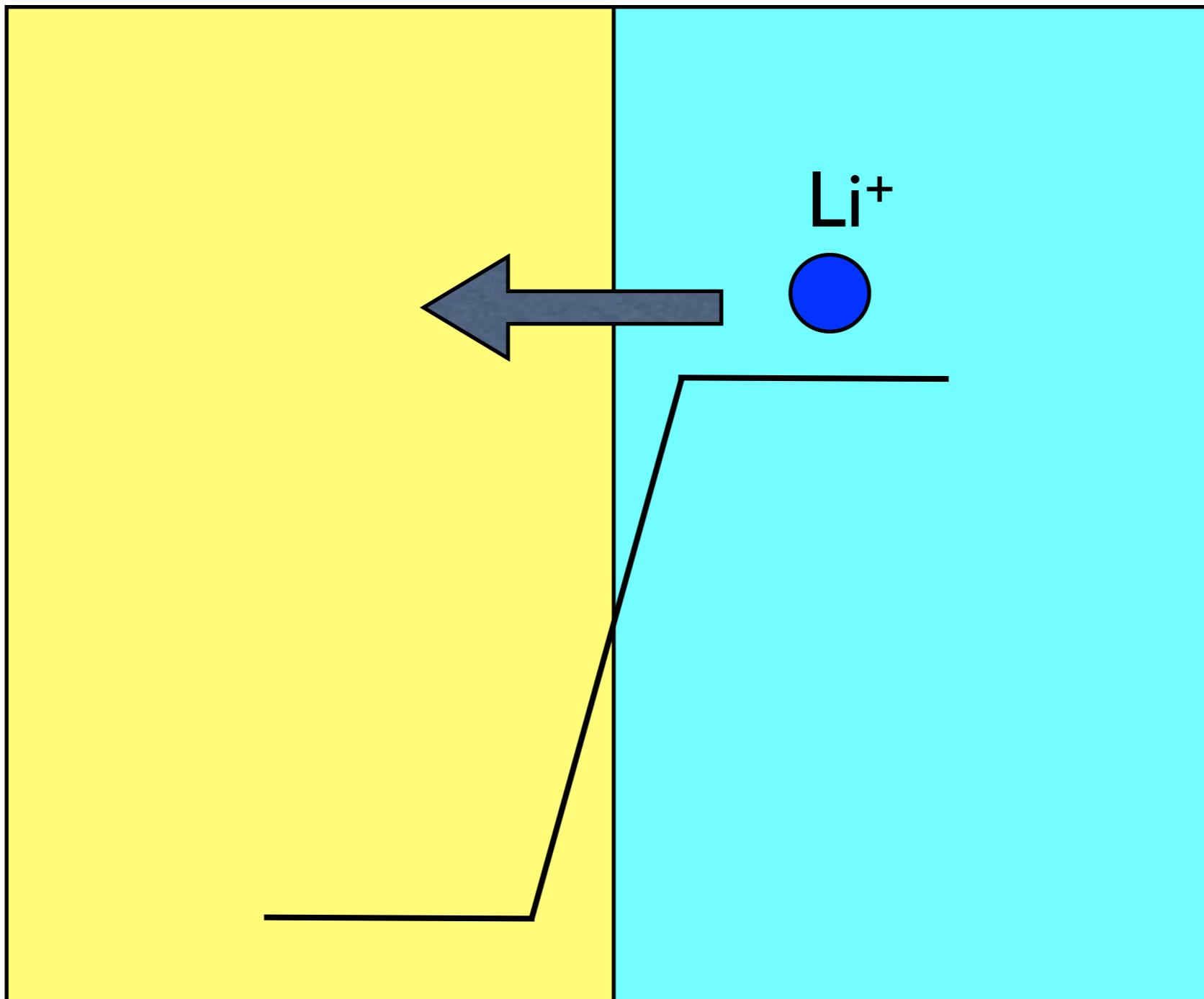
1,2-Dichloroethane

水相

$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{Li}^+}^\ominus = +0.49_3 \text{ V}$$

(= 5720 K)

# 應用：溶媒抽出



油相

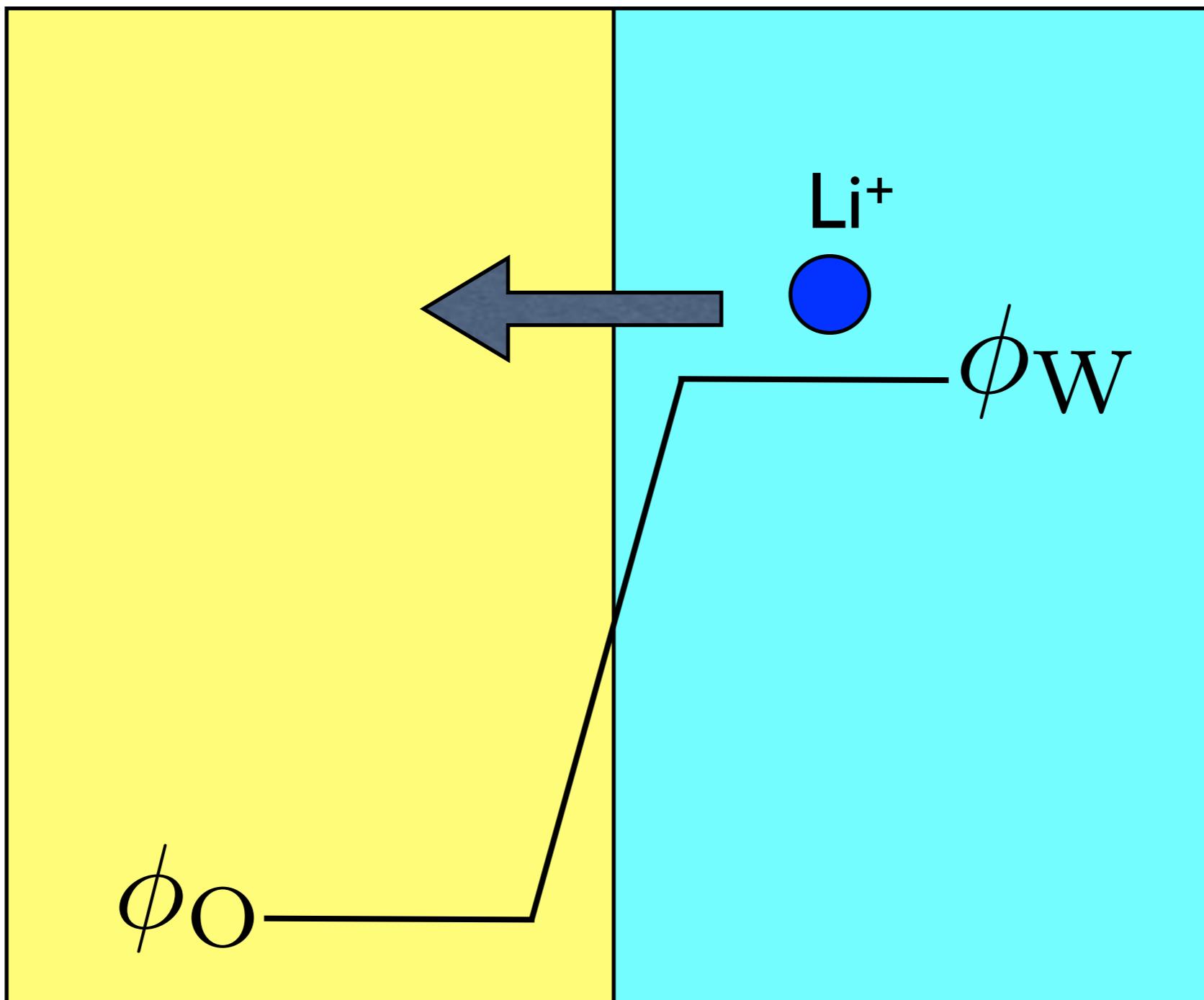
1,2-Dichloroethane

水相

$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{Li}^+}^\ominus = +0.49_3 \text{ V}$$

(= 5720 K)

# 應用：溶媒抽出



油相

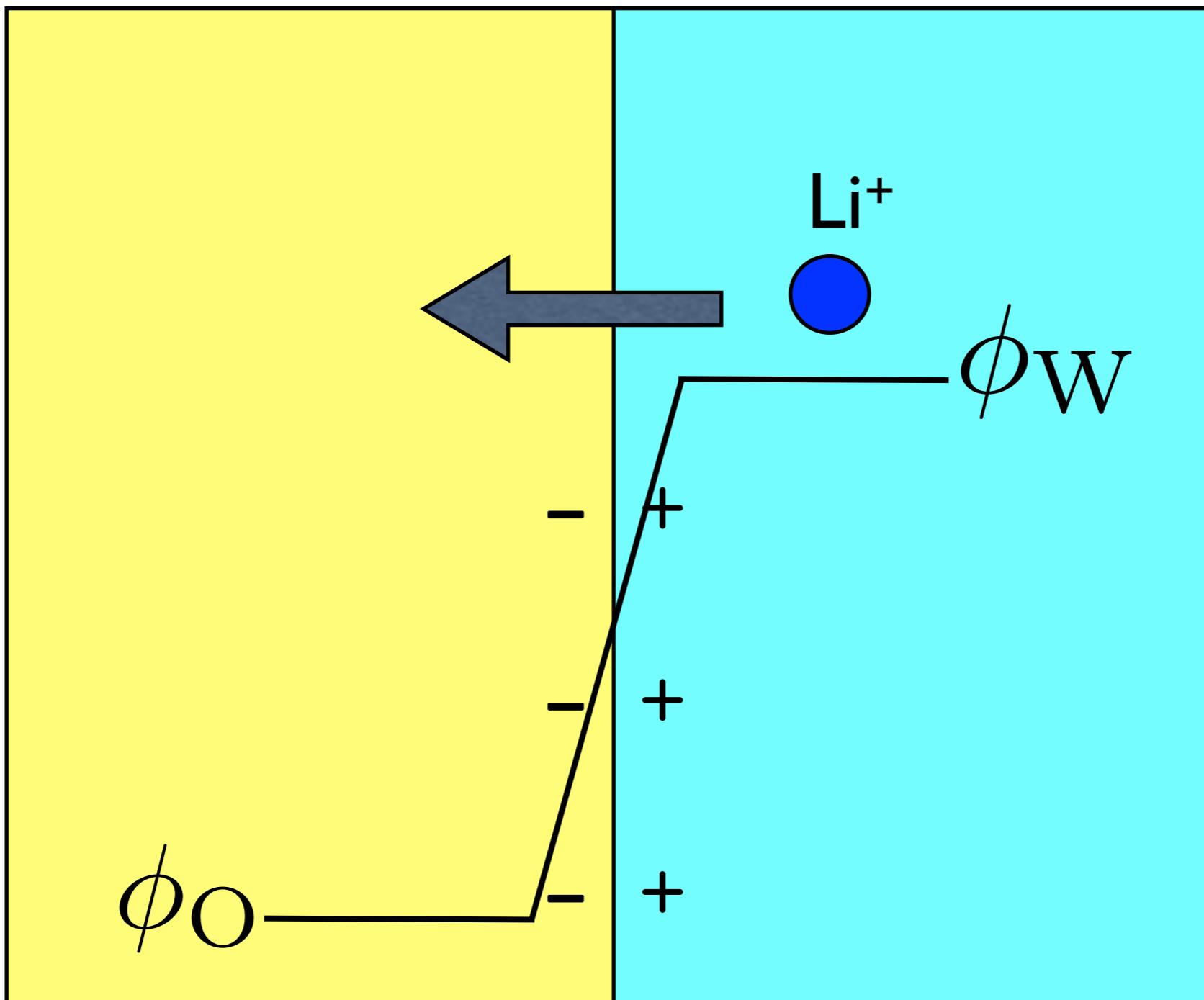
1,2-Dichloroethane

水相

$$\Delta_{\text{DCE}}^W \phi_{\text{Li}^+}^\ominus = +0.49_3 \text{ V}$$

(= 5720 K)

# 應用：溶媒抽出

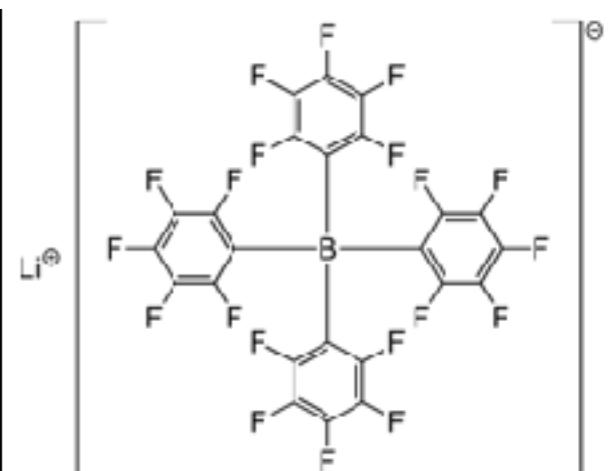
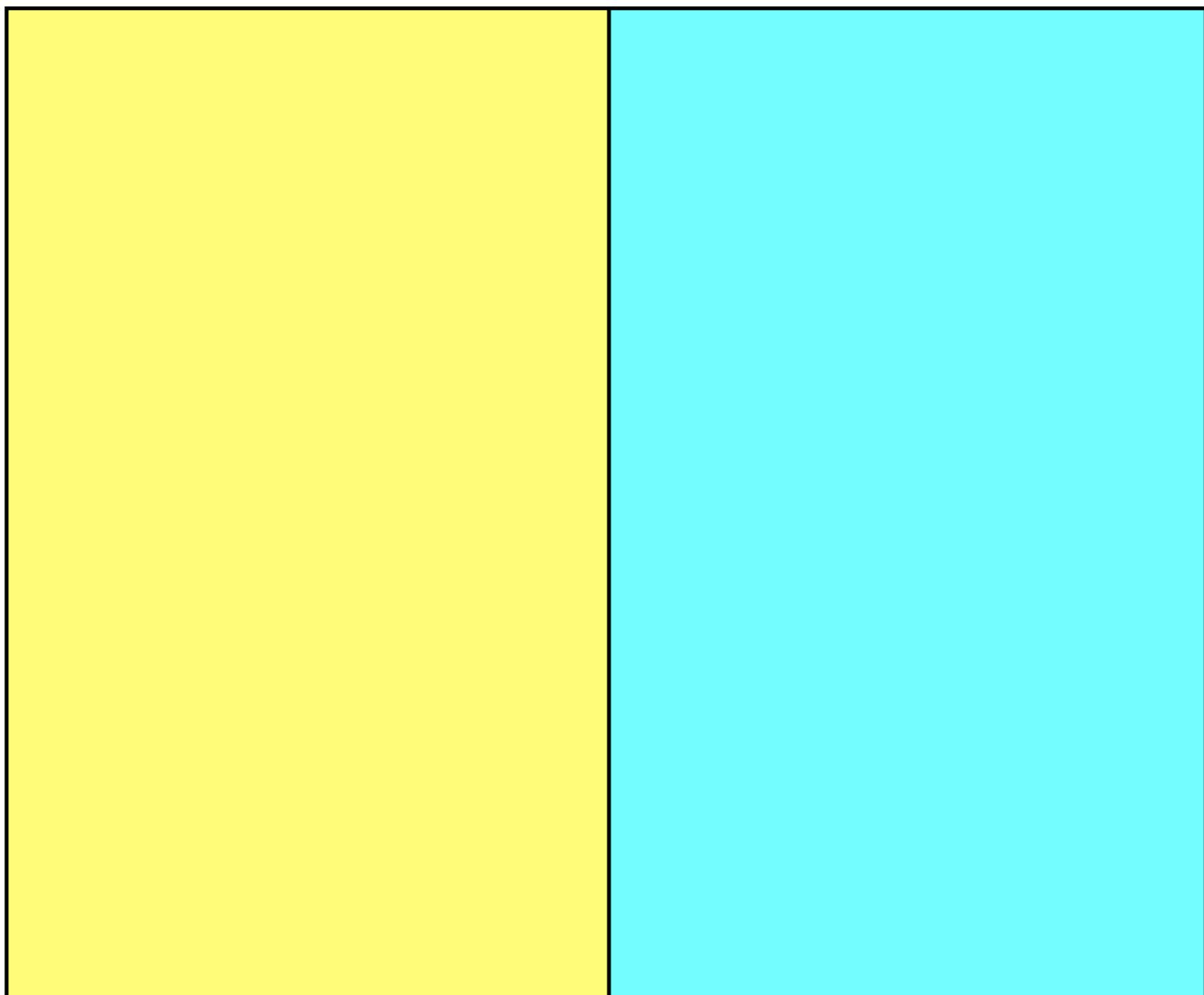


油相

1,2-Dichloroethane

水相

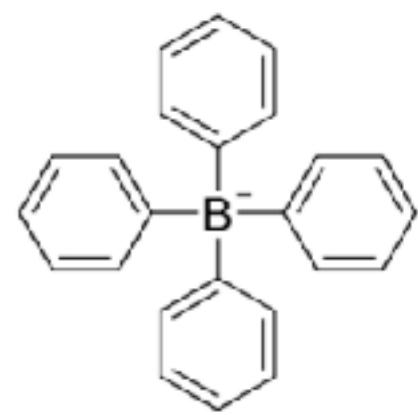
$$\Delta_{\text{DCE}}^W \phi_{\text{Li}^+}^\ominus = +0.49_3 \text{ V}$$
$$= 5720 \text{ K}$$



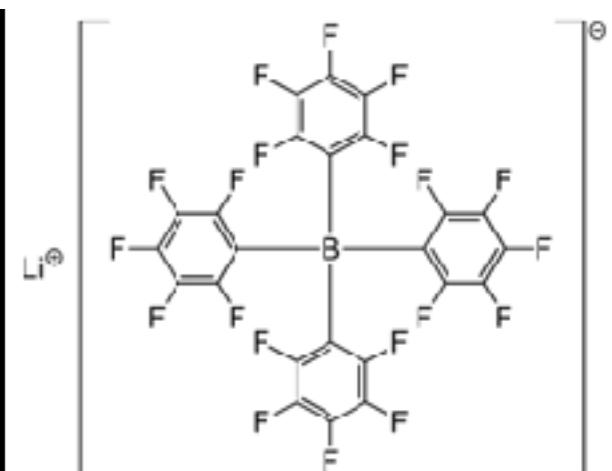
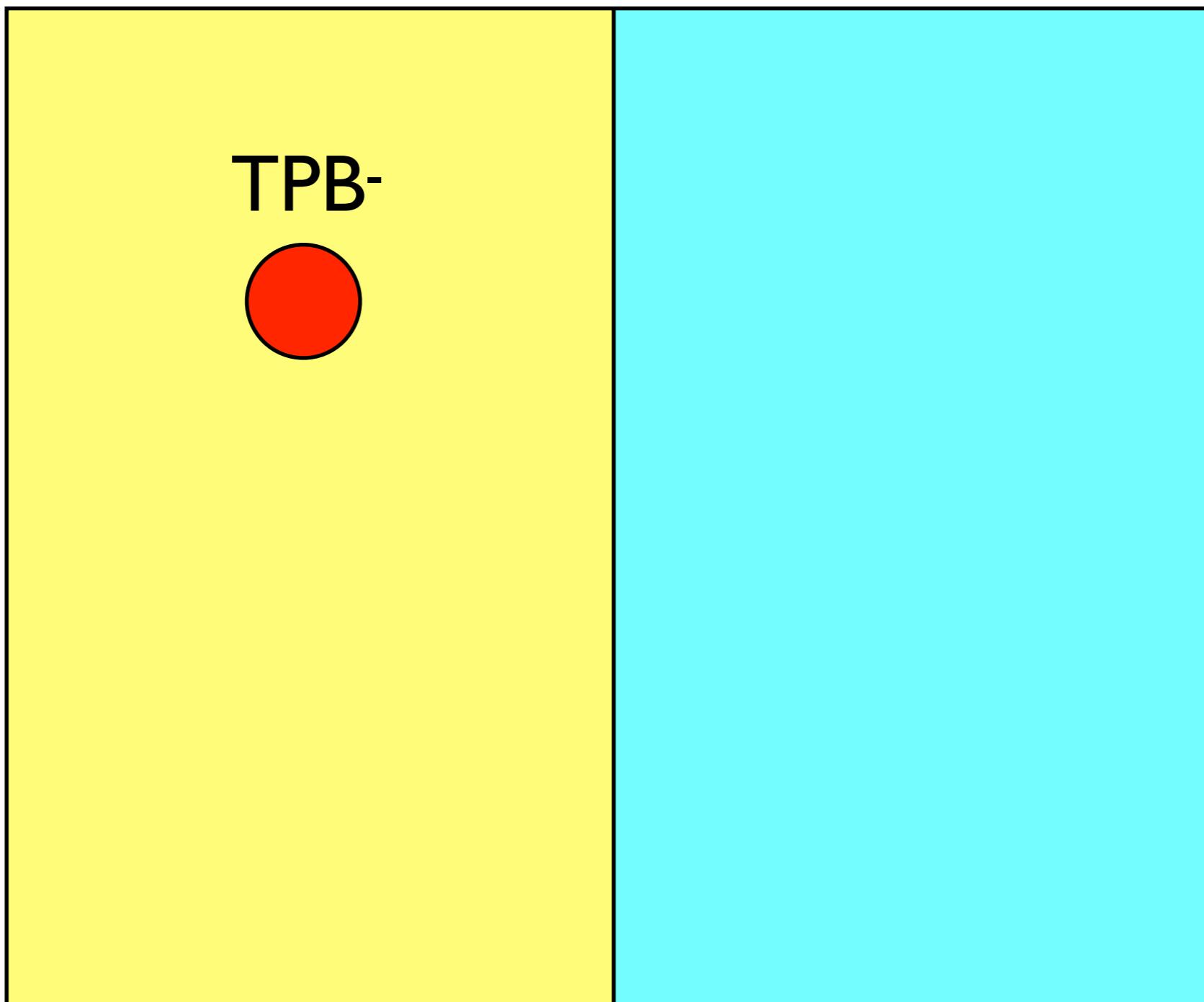
$$\begin{aligned}\Delta^W_{\text{DCE}}\phi^0 \\ +0.71 \text{ V} \\ +0.75 \text{ V}\end{aligned}$$

tetrakis(pentafluorophenyl)-borate

$$\begin{aligned}\Delta^W_{\text{DCE}}\phi^\ominus_{\text{TPB}^-} = +0.36_4 \text{ V} \\ (= 4220 \text{ K})\end{aligned}$$



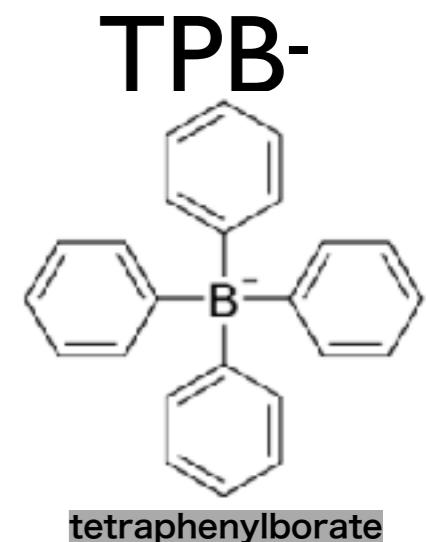
tetraphenylborate

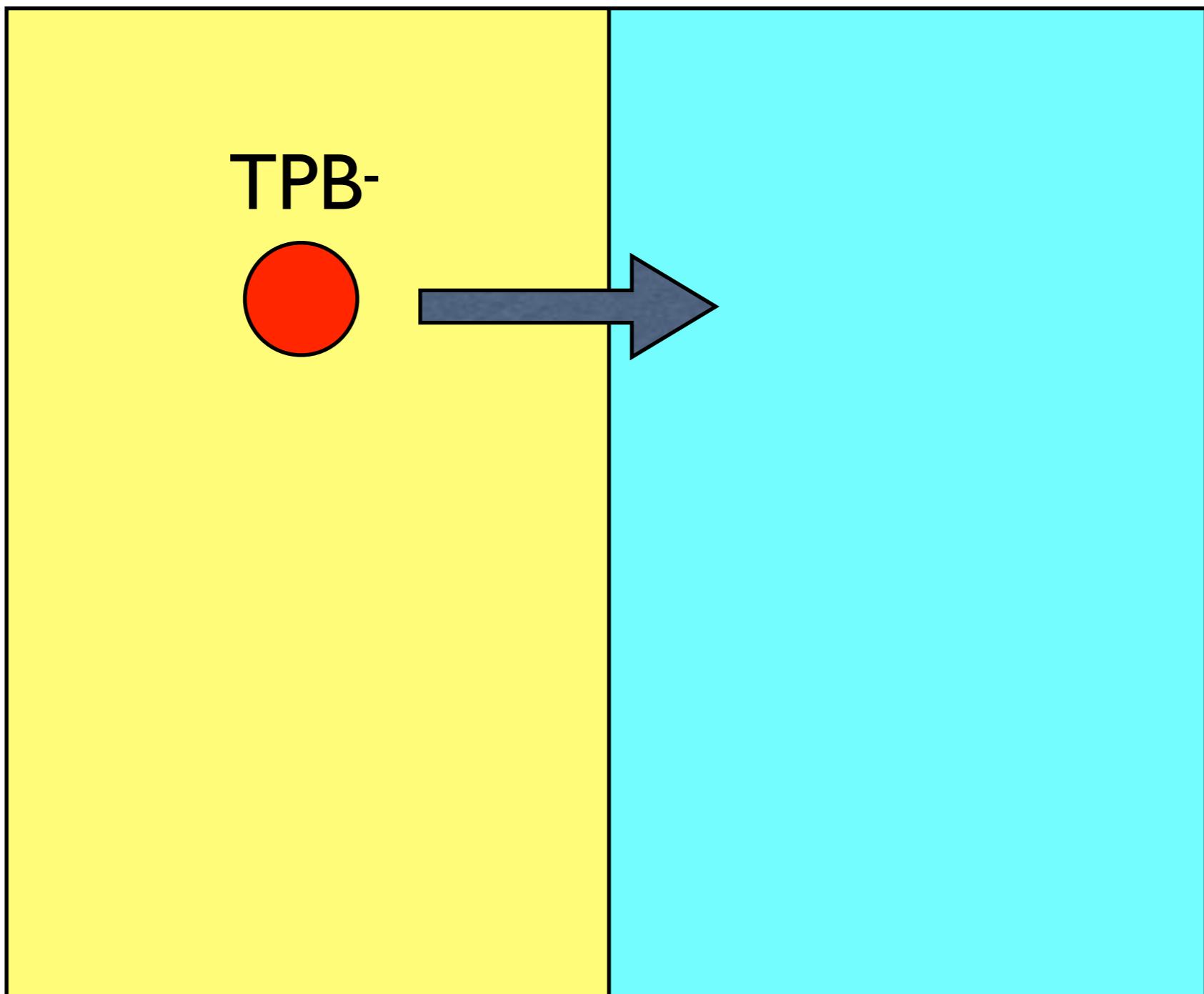


$$\begin{aligned}\Delta^W_{\text{DCE}} \phi^0 \\ +0.71 \text{ V} \\ +0.75 \text{ V}\end{aligned}$$

tetrakis(pentafluorophenyl)-borate

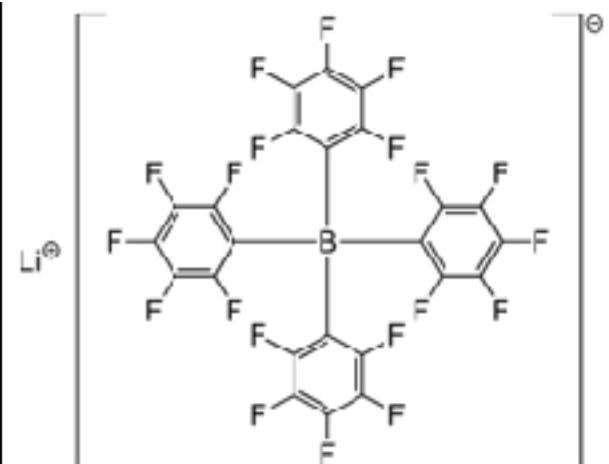
$$\begin{aligned}\Delta^W_{\text{DCE}} \phi^{\ominus}_{\text{TPB}^-} = +0.36_4 \text{ V} \\ (= 4220 \text{ K})\end{aligned}$$





$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{TPB}^-}^\ominus = +0.36_4 \text{ V}$$

$$(\text{=} 4220 \text{ K})$$



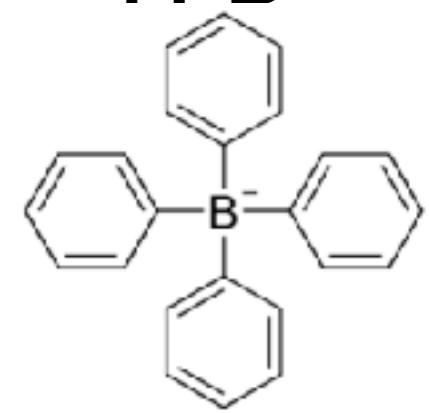
$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi^\ominus$$

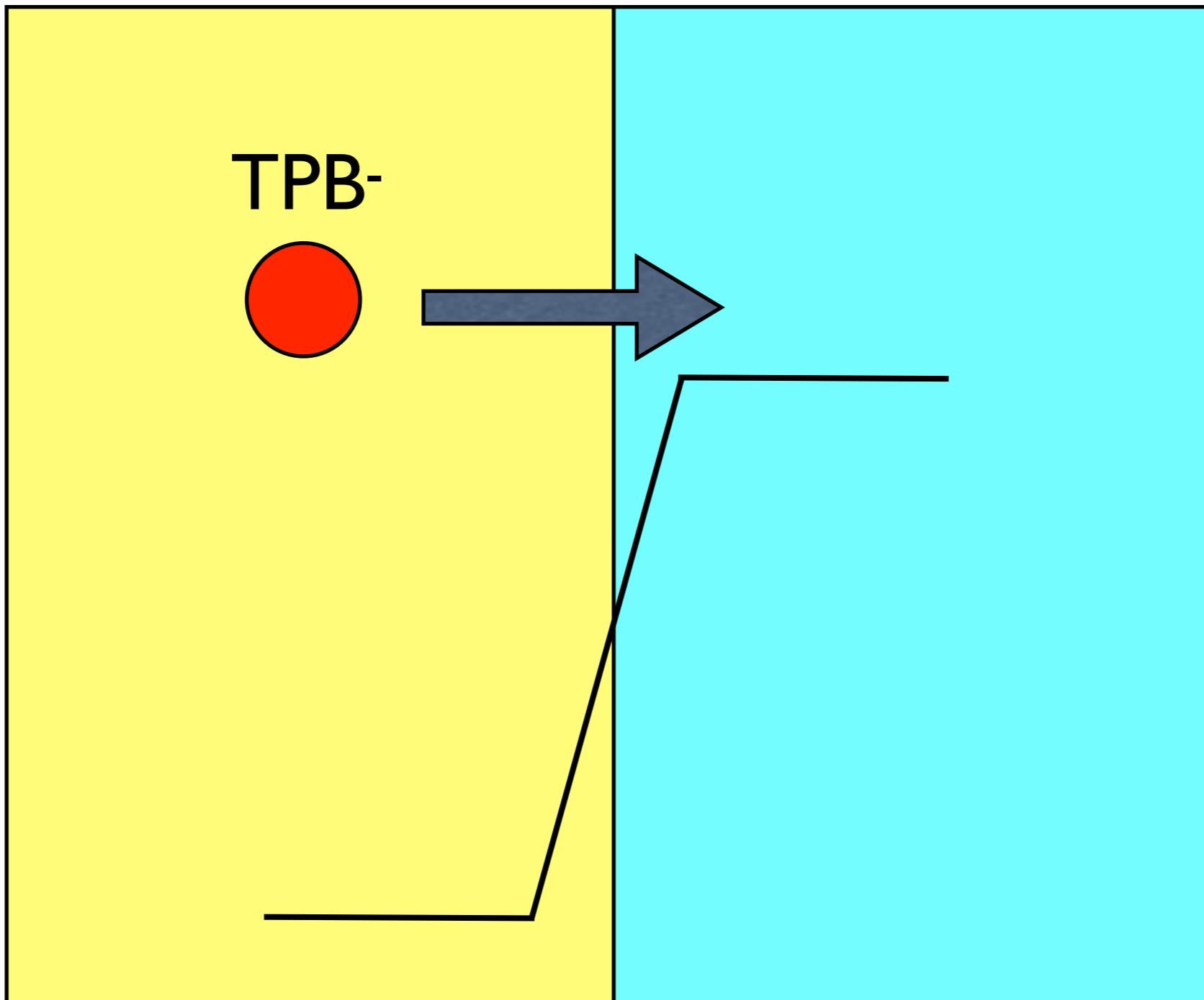
$$+0.71 \text{ V}$$

$$+0.75 \text{ V}$$

tetrakis(pentafluorophenyl)-borate

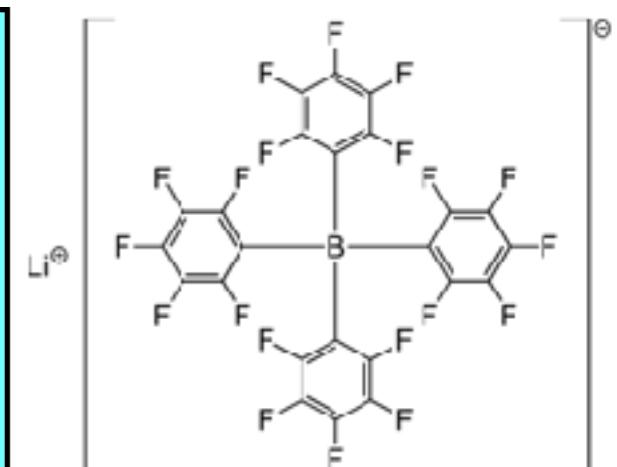
**TPB-**





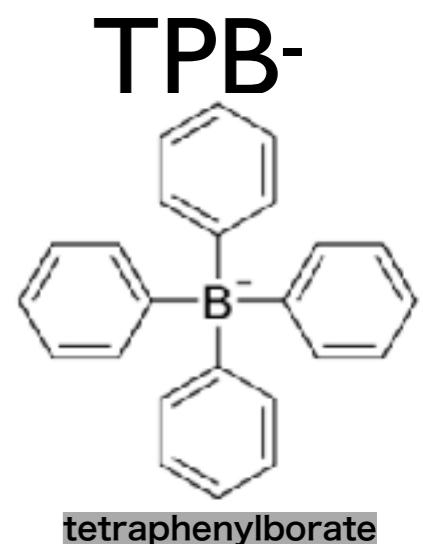
$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{TPB}^-}^\Theta = +0.36_4 \text{ V}$$

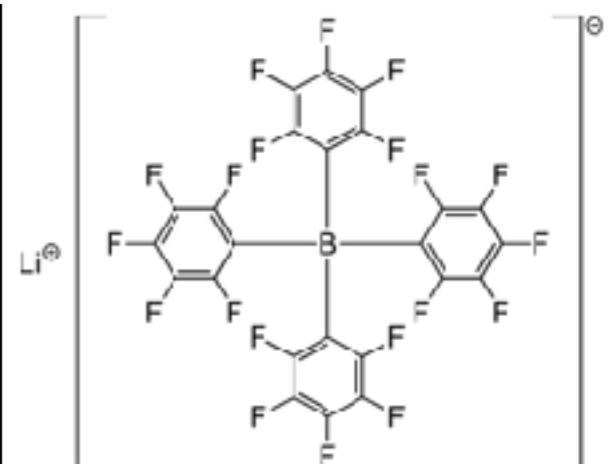
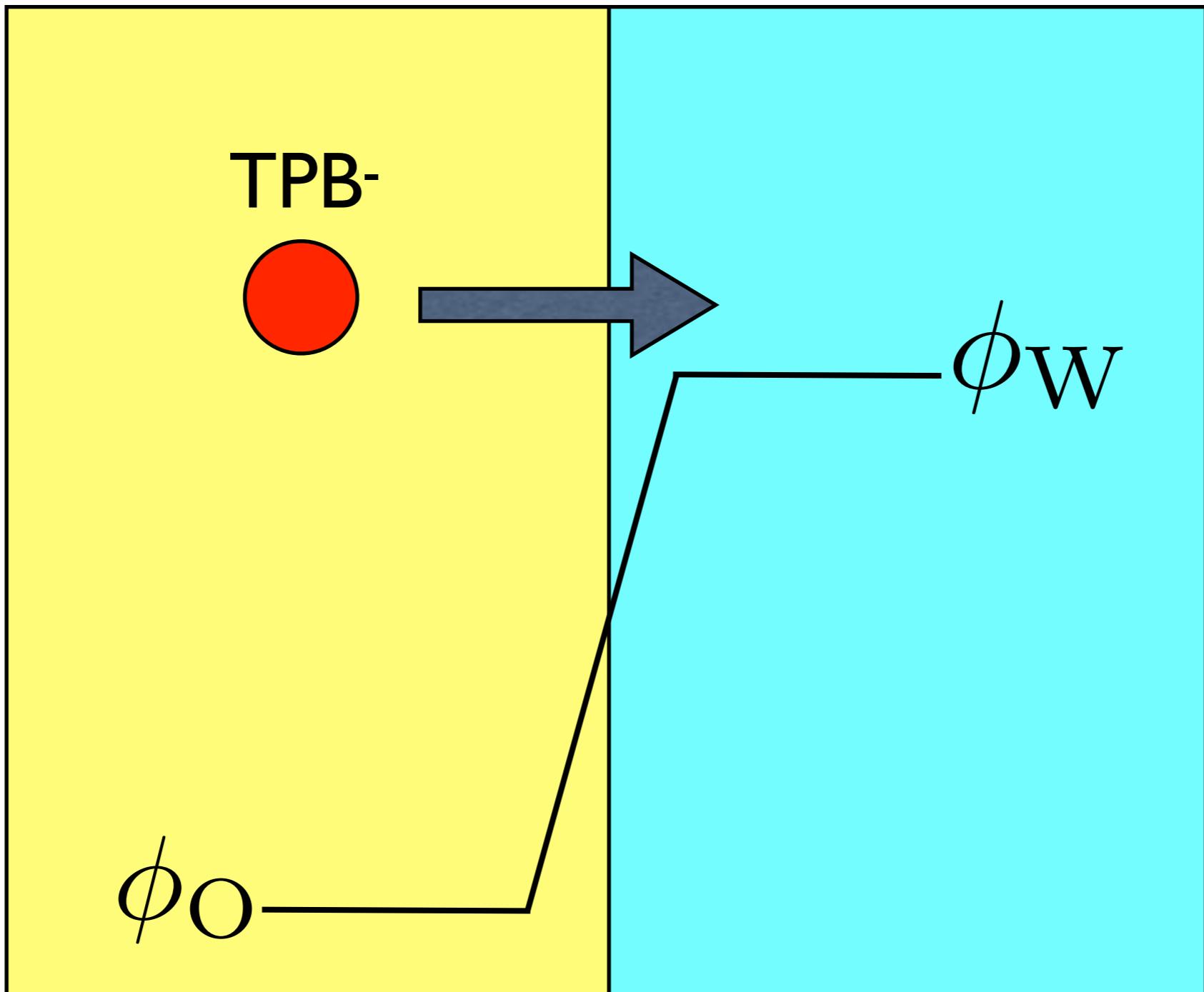
(= 4220 K)



$$\begin{array}{c} \Delta^W_{\text{DCE}} \phi^0 \\ +0.71 \text{ V} \\ +0.75 \text{ V} \end{array}$$

### **tetrakis(pentafluorophenyl)-borate**



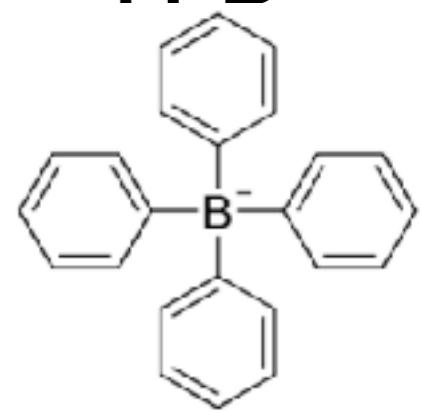


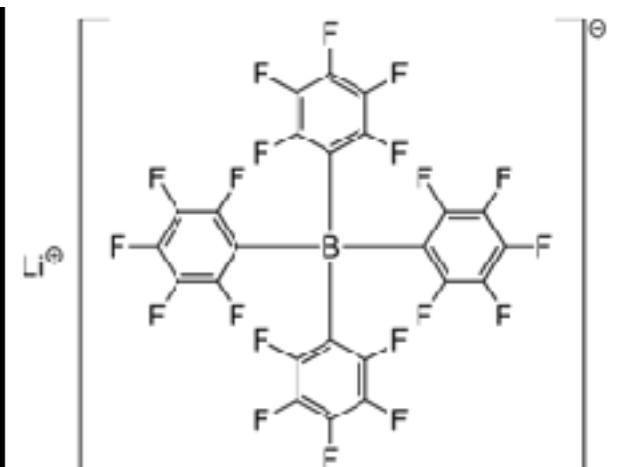
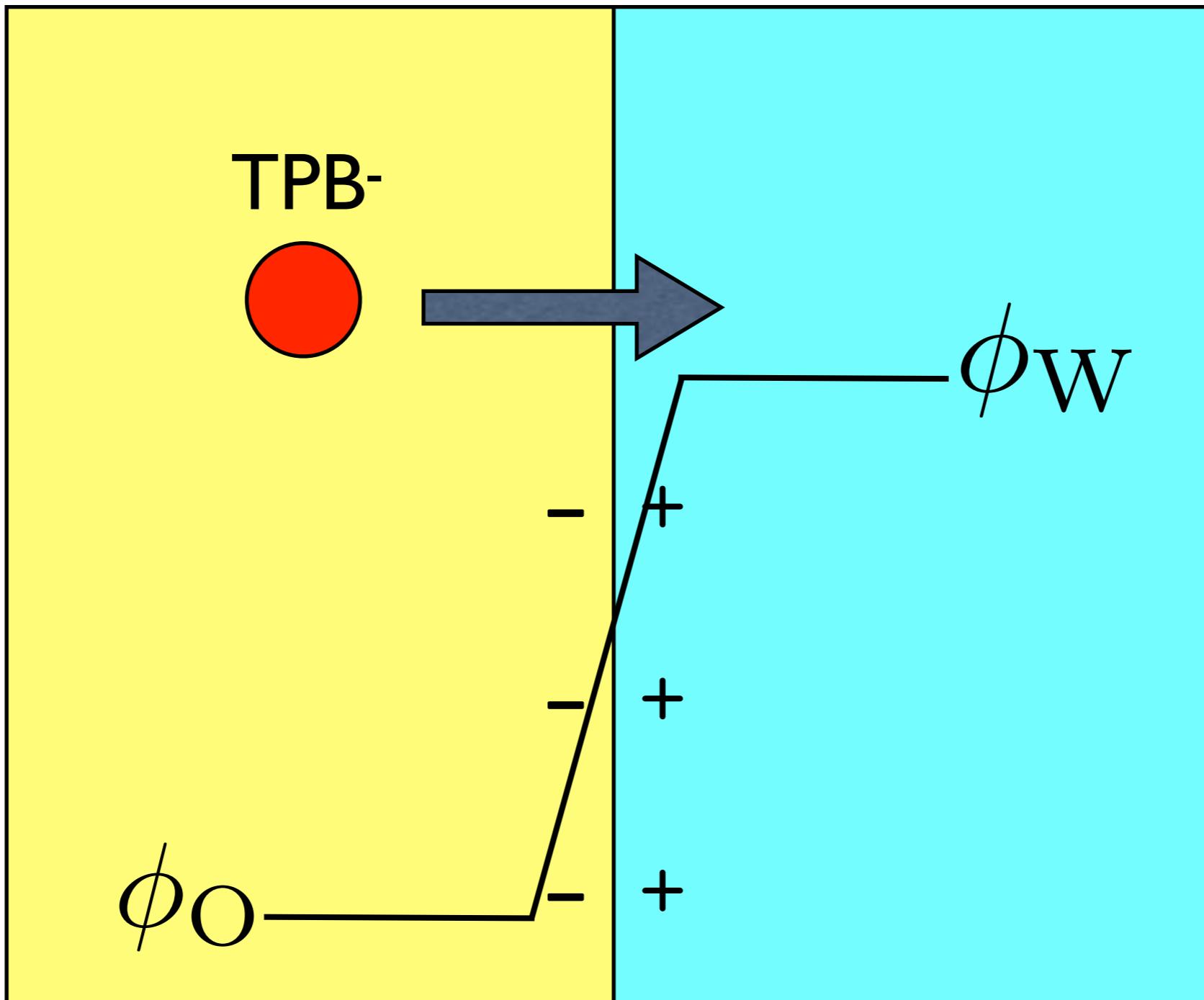
$$\begin{aligned} & \Delta^W_{\text{DCE}} \phi^0 \\ & +0.71 \text{ V} \\ & +0.75 \text{ V} \end{aligned}$$

## tetrakis(pentafluorophenyl)-borate

$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{TPB}^-}^\Theta = +0.36_4 \text{ V}$$

$$(-4220 \text{ K})$$



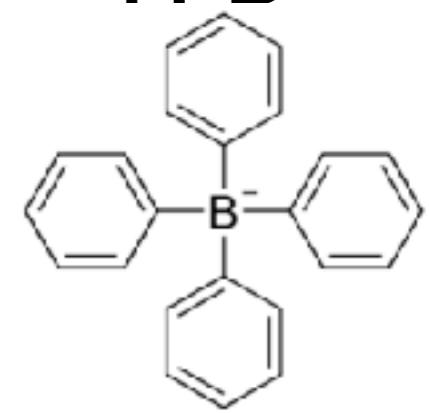


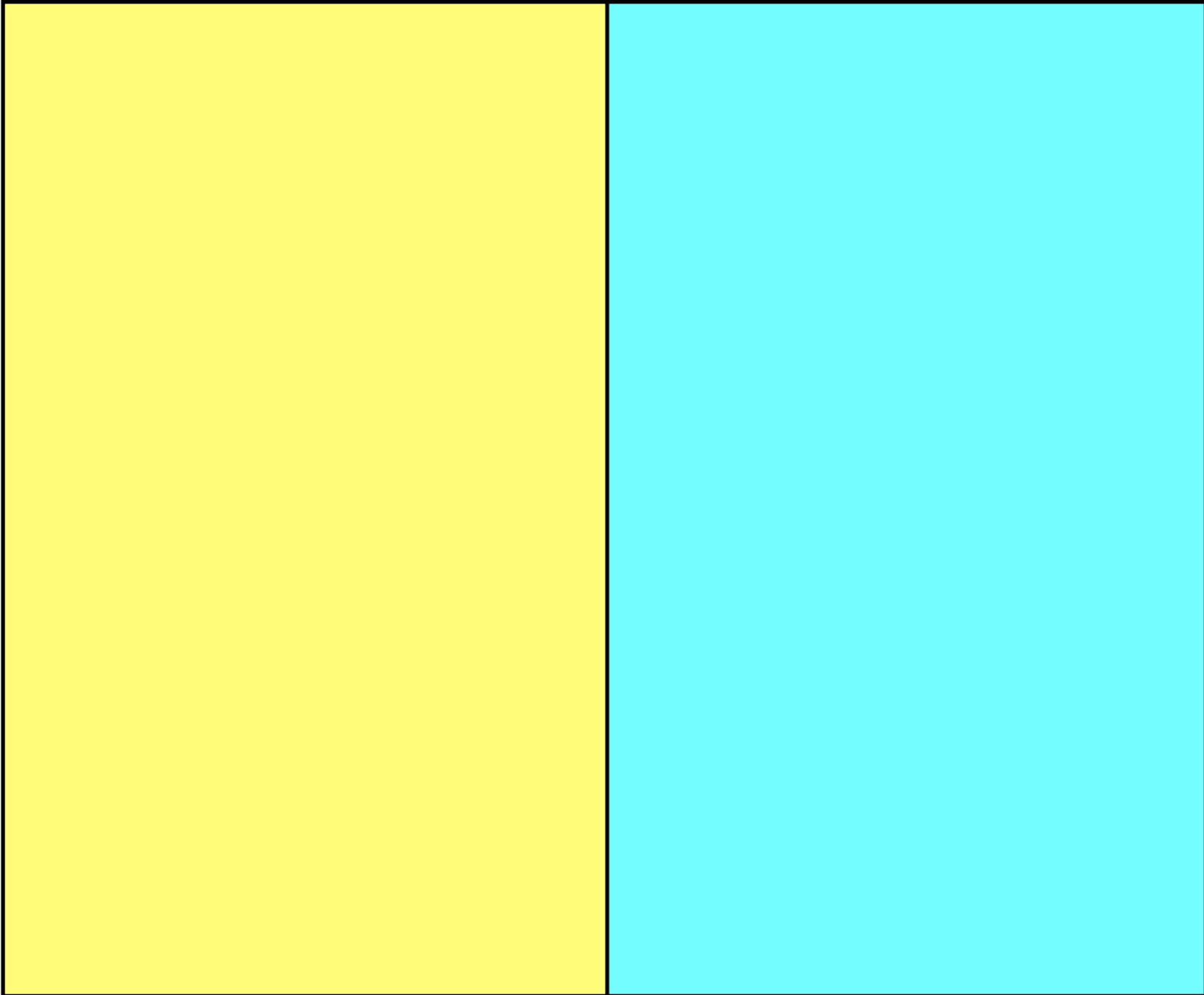
$$\begin{aligned} & \Delta^W_{\text{DCE}} \phi^0 \\ & +0.71 \text{ V} \\ & +0.75 \text{ V} \end{aligned}$$

### **tetrakis(pentafluorophenyl)-borate**

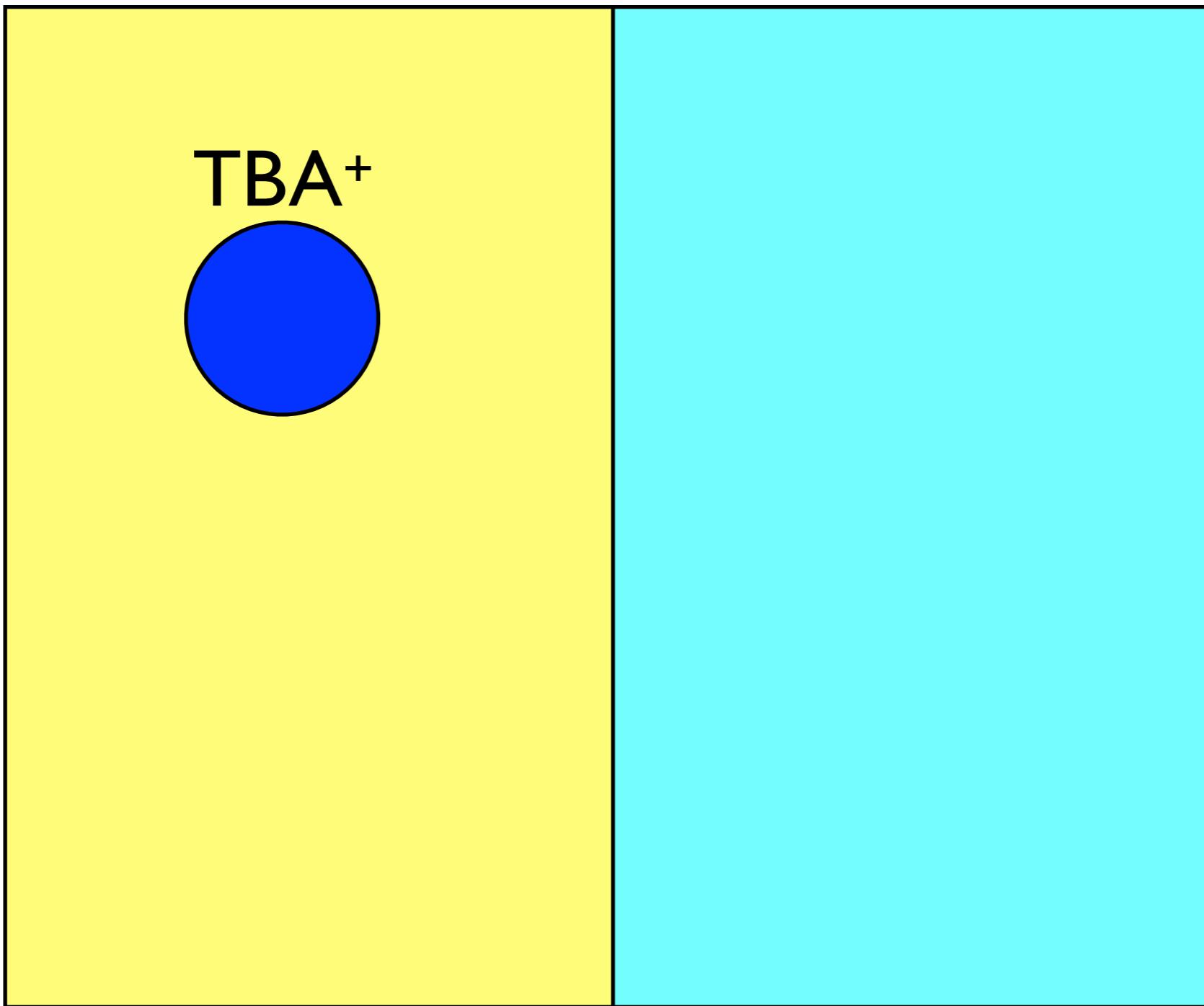
$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{TPB}^-}^\Theta = +0.36_4 \text{ V}$$

$$(-4220 \text{ K})$$



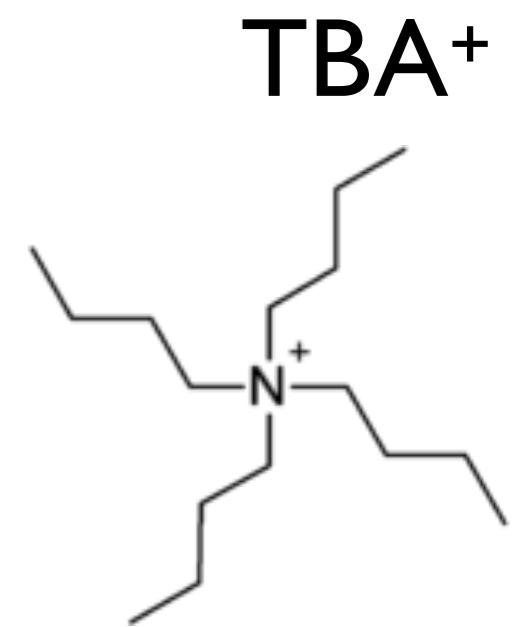


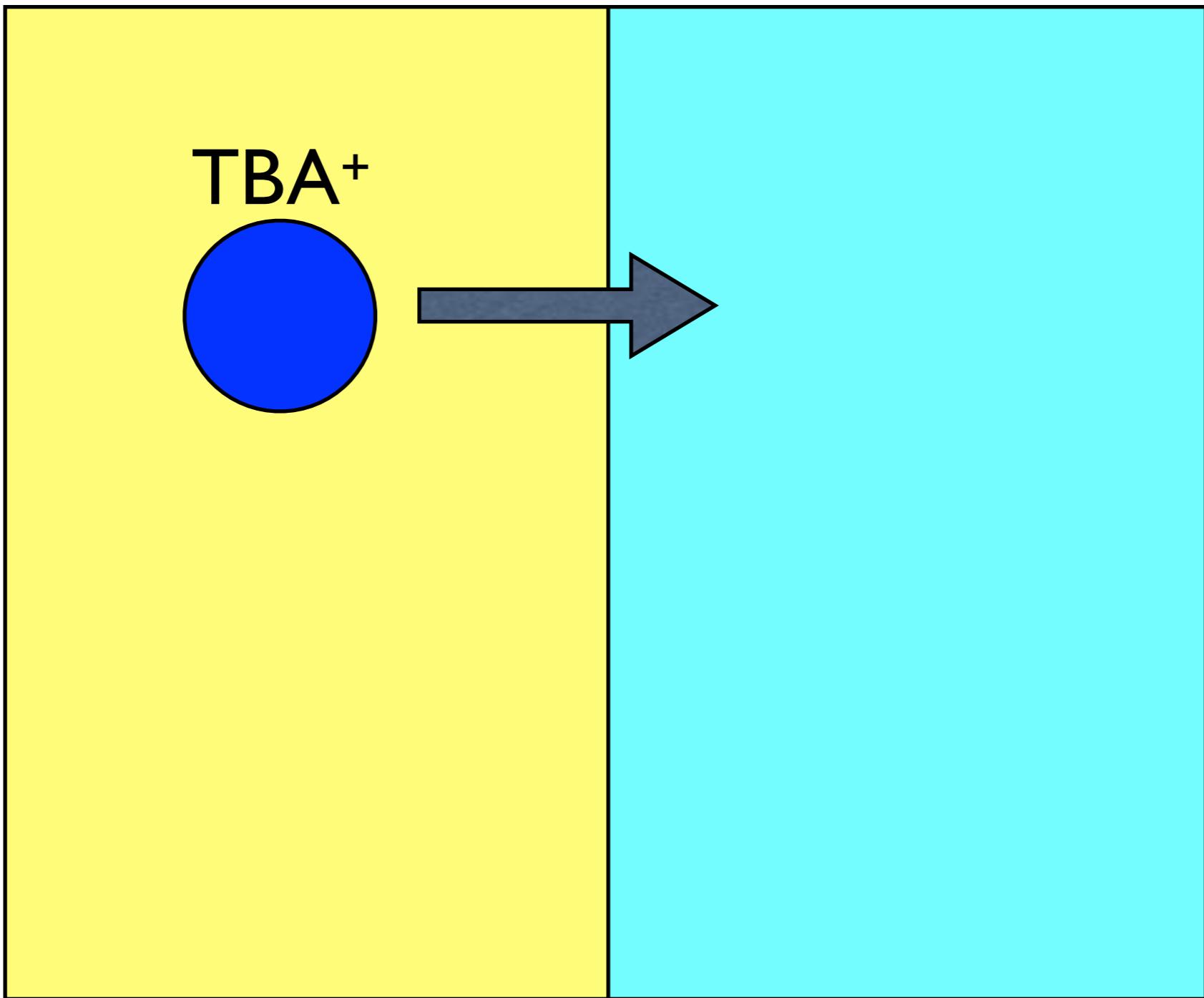
$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{TBA}^+}^\Theta = -0.22_5 \text{ V}$$
$$(\text{=} 2610 \text{ K})$$



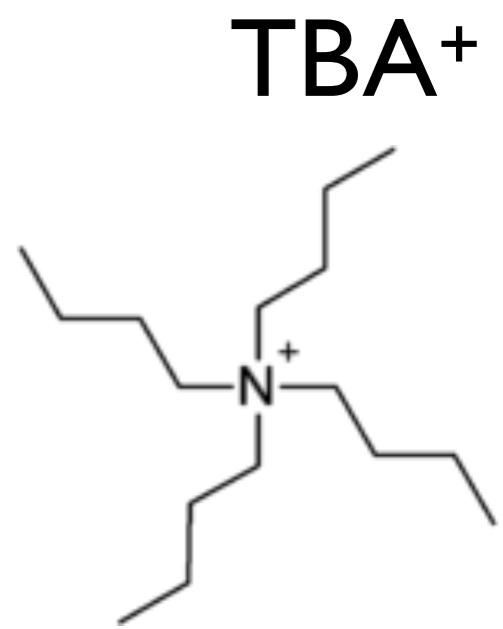
$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{TBA}^+}^\ominus = -0.22_5 \text{ V}$$

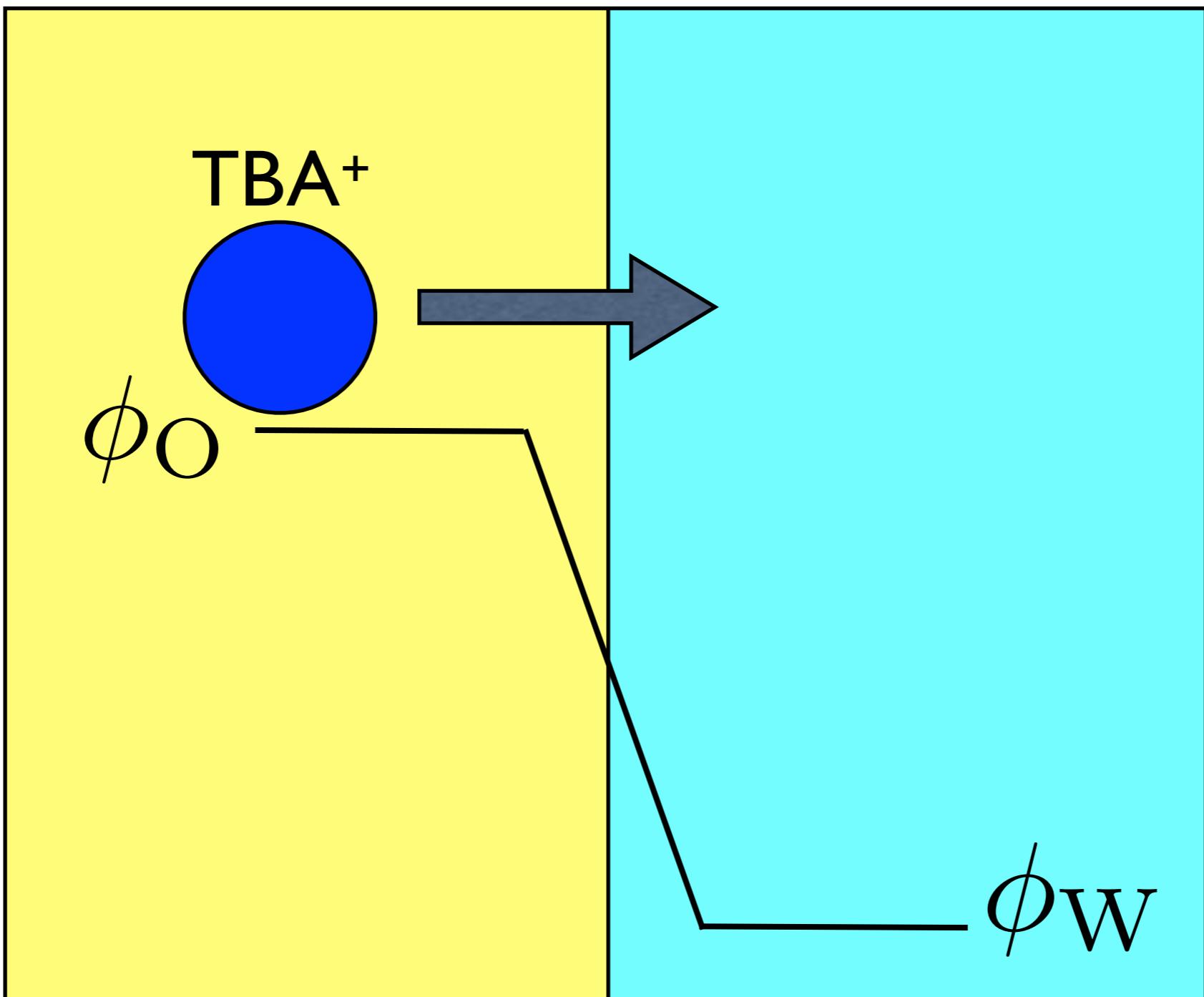
(= 2610 K)





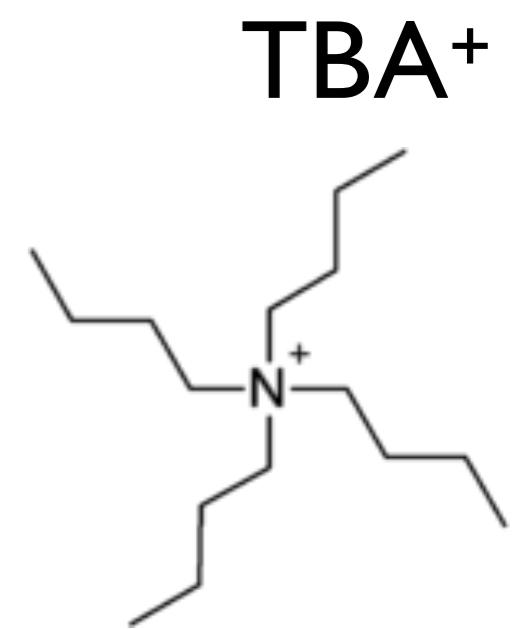
$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{TBA}^+}^\ominus = -0.225 \text{ V}$$
$$(\text{=} 2610 \text{ K})$$

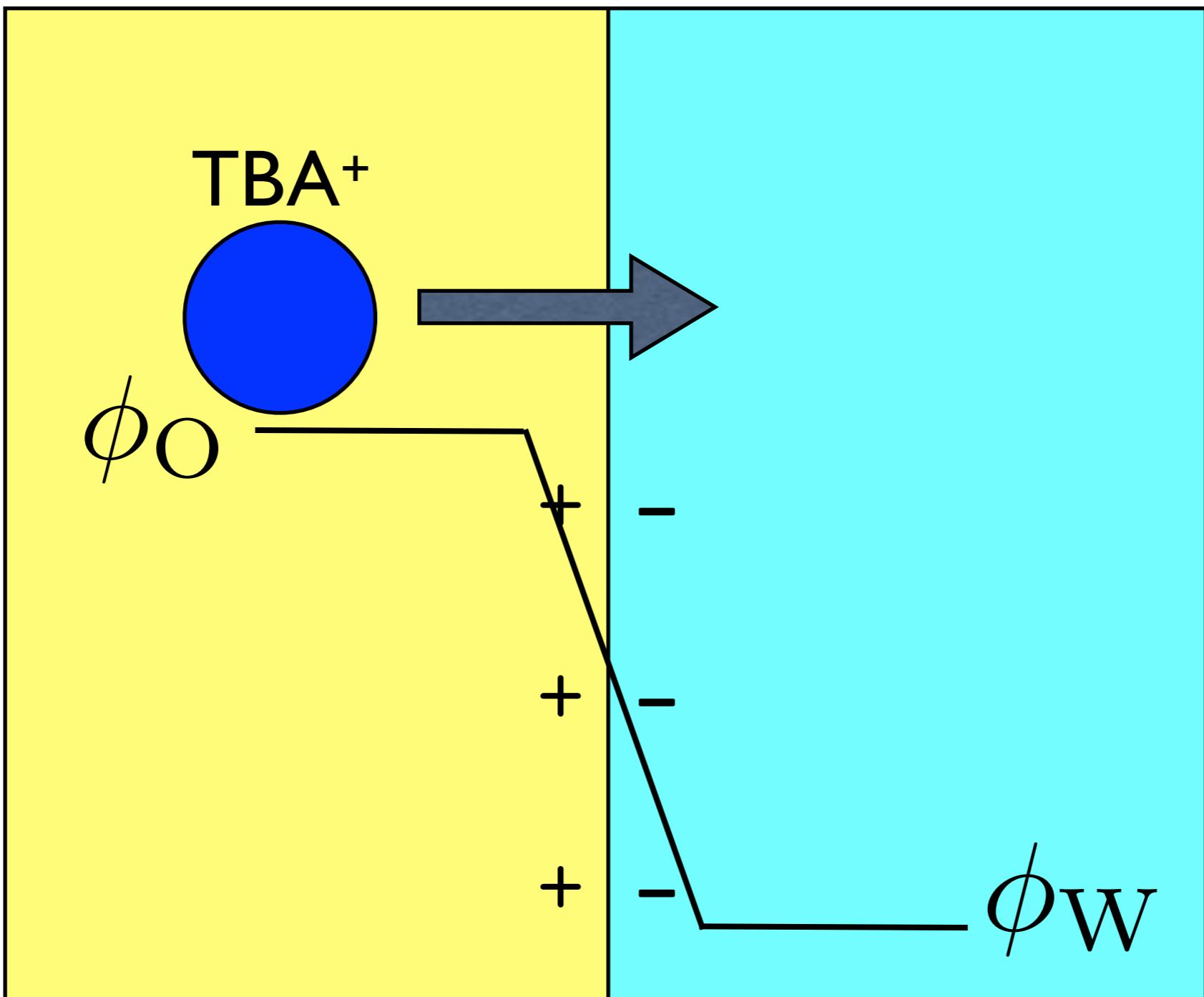




$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{TBA}^+}^\ominus = -0.225 \text{ V}$$

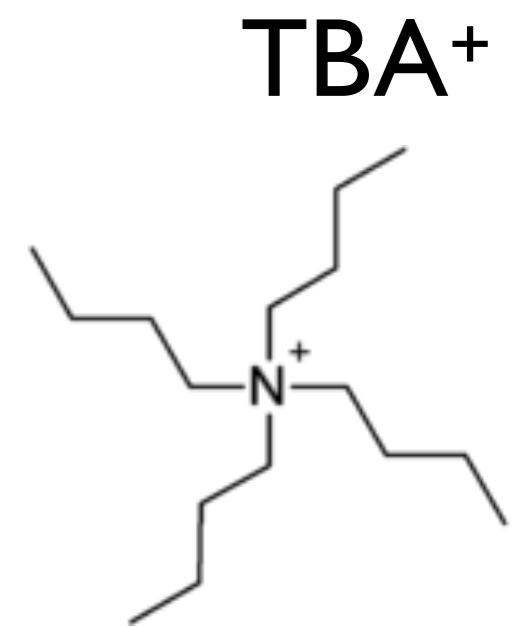
$$(\text{=} 2610 \text{ K})$$

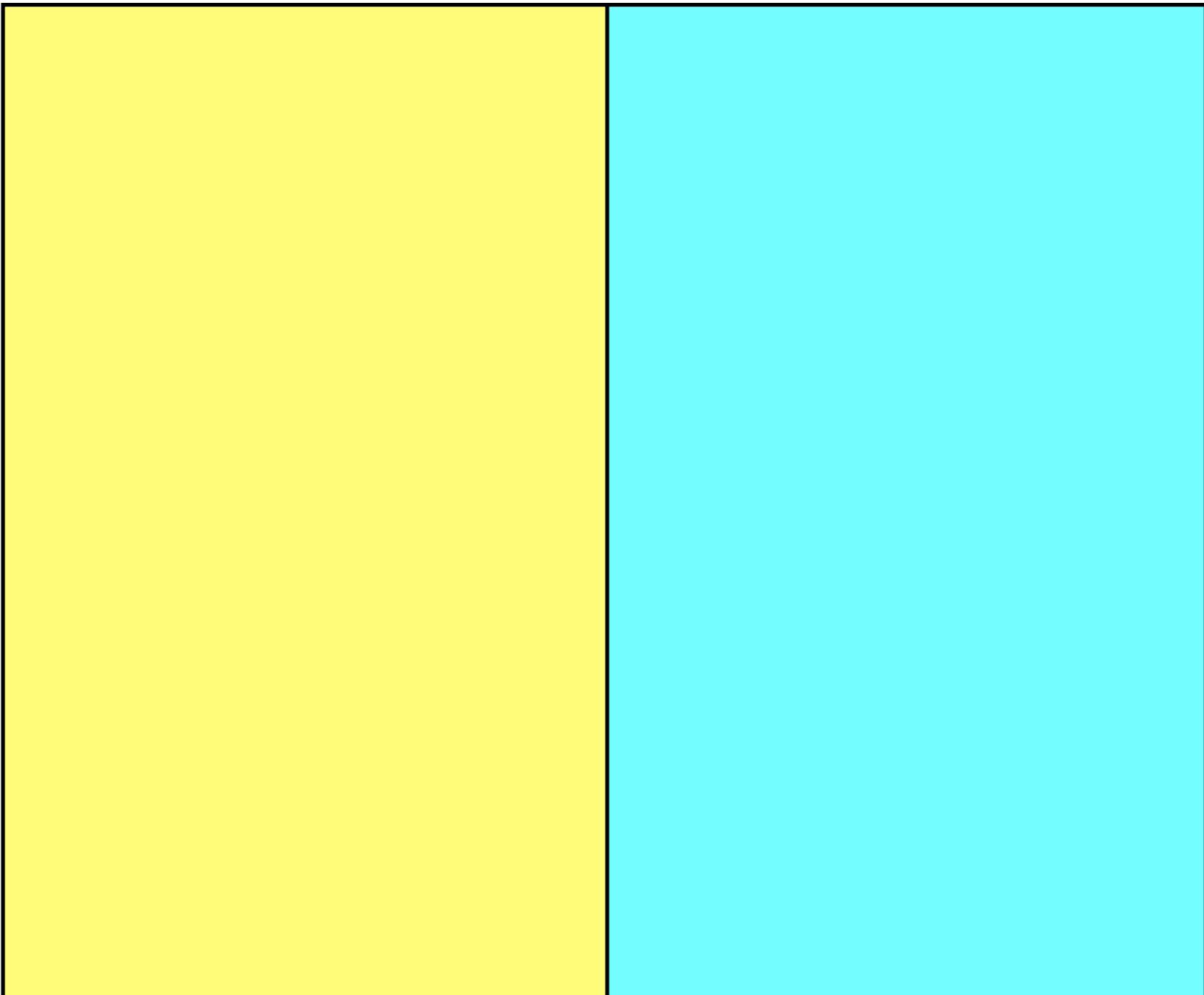




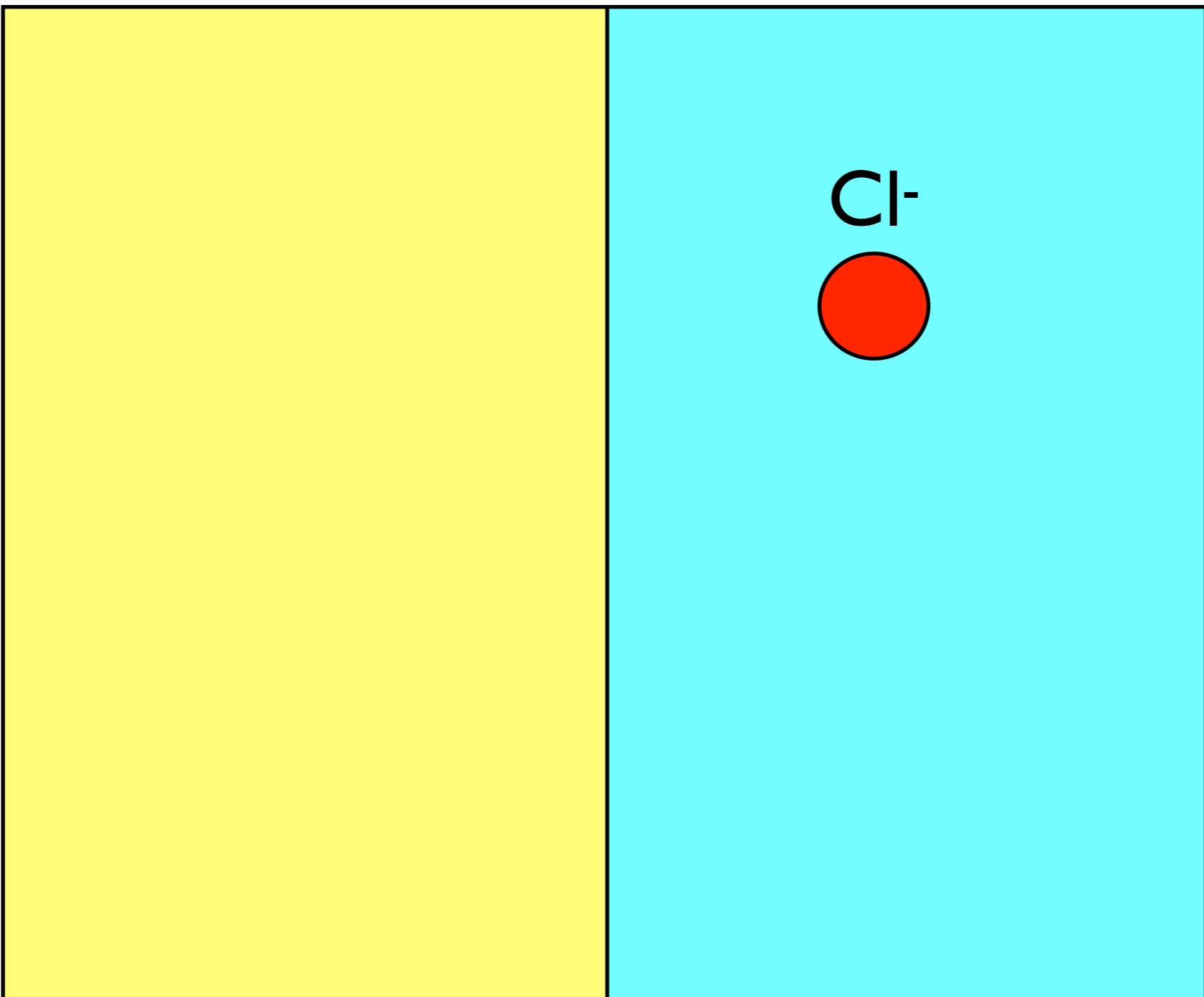
$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{TBA}^+}^\ominus = -0.225 \text{ V}$$

$$(\text{=} 2610 \text{ K})$$

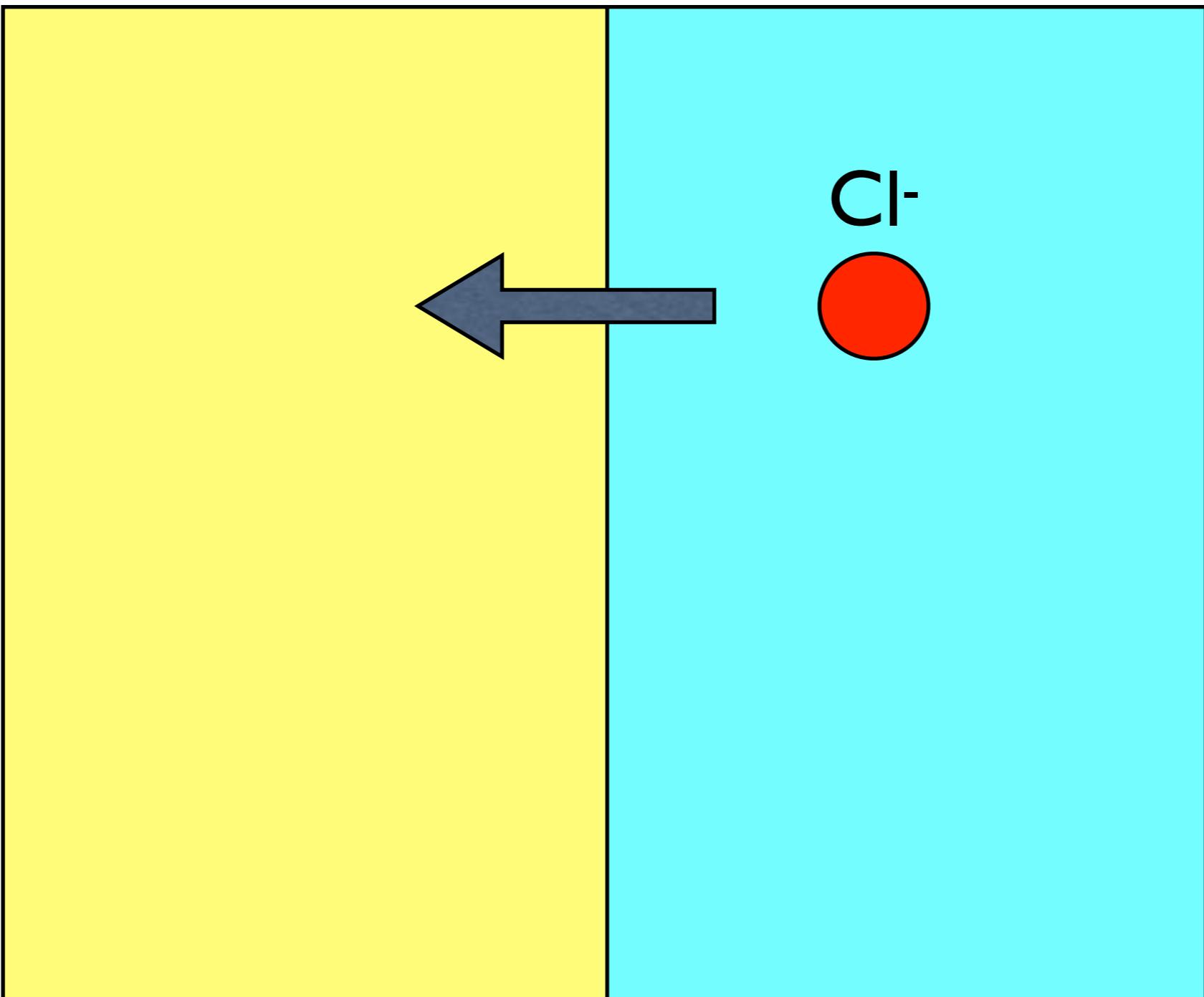




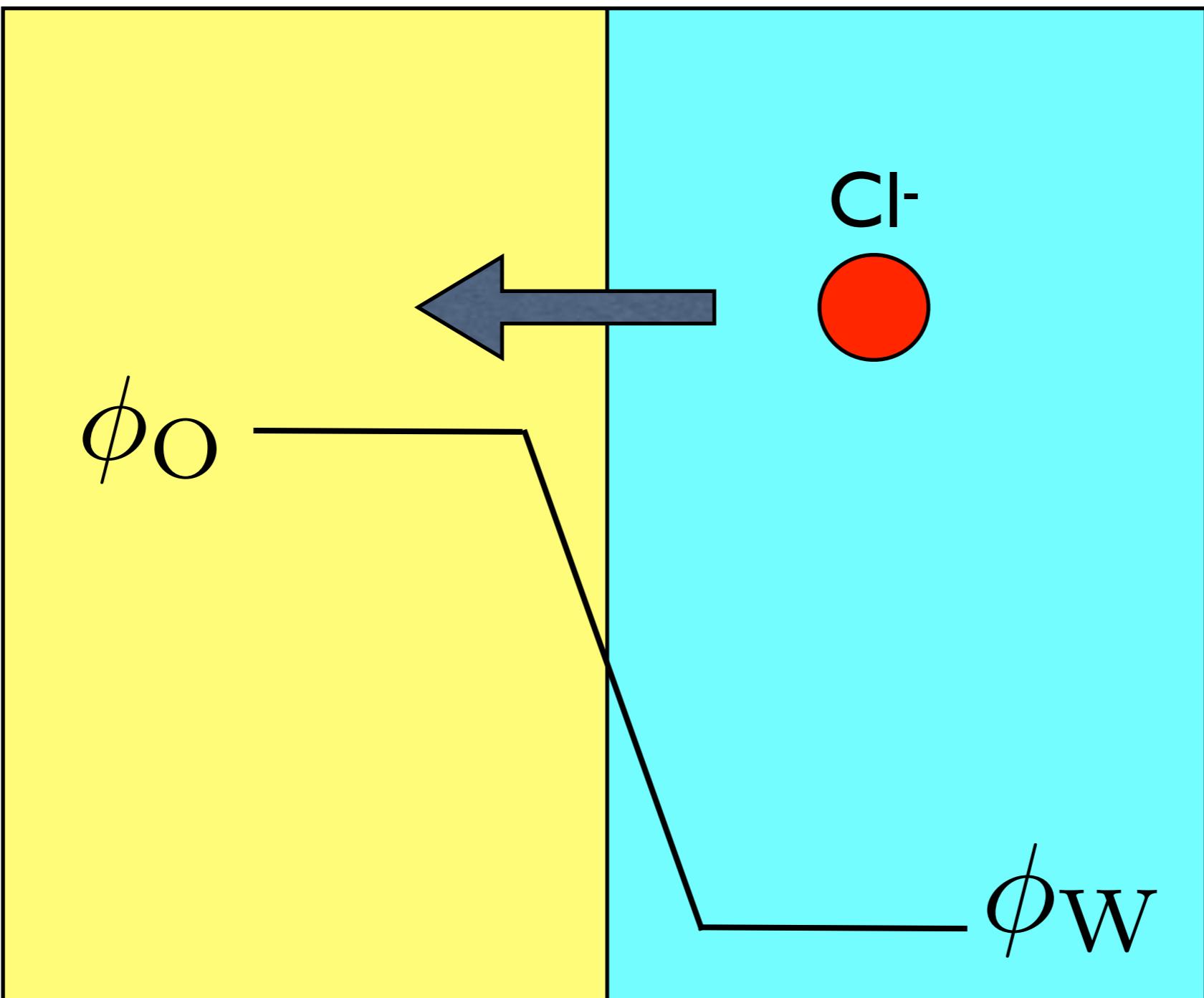
$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{Cl}^-}^\Theta = -0.48_1 \text{ V}$$
$$(\text{=} 5580 \text{ K})$$



$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{Cl}^-}^\Theta = -0.48_1 \text{ V}$$
$$(\text{=} 5580 \text{ K})$$

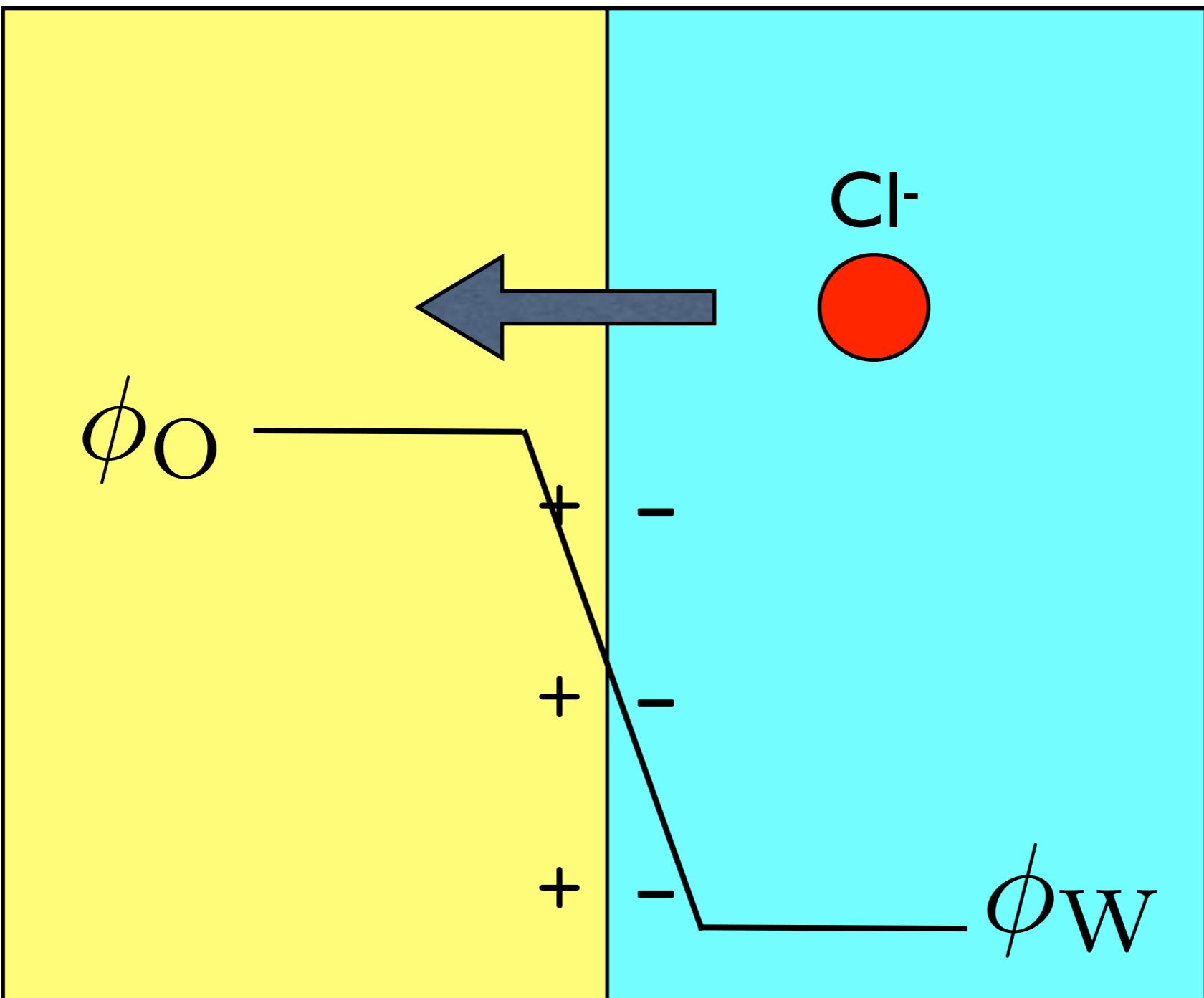


$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{Cl}^-}^\Theta = -0.48_1 \text{ V}$$
$$(\text{=} 5580 \text{ K})$$



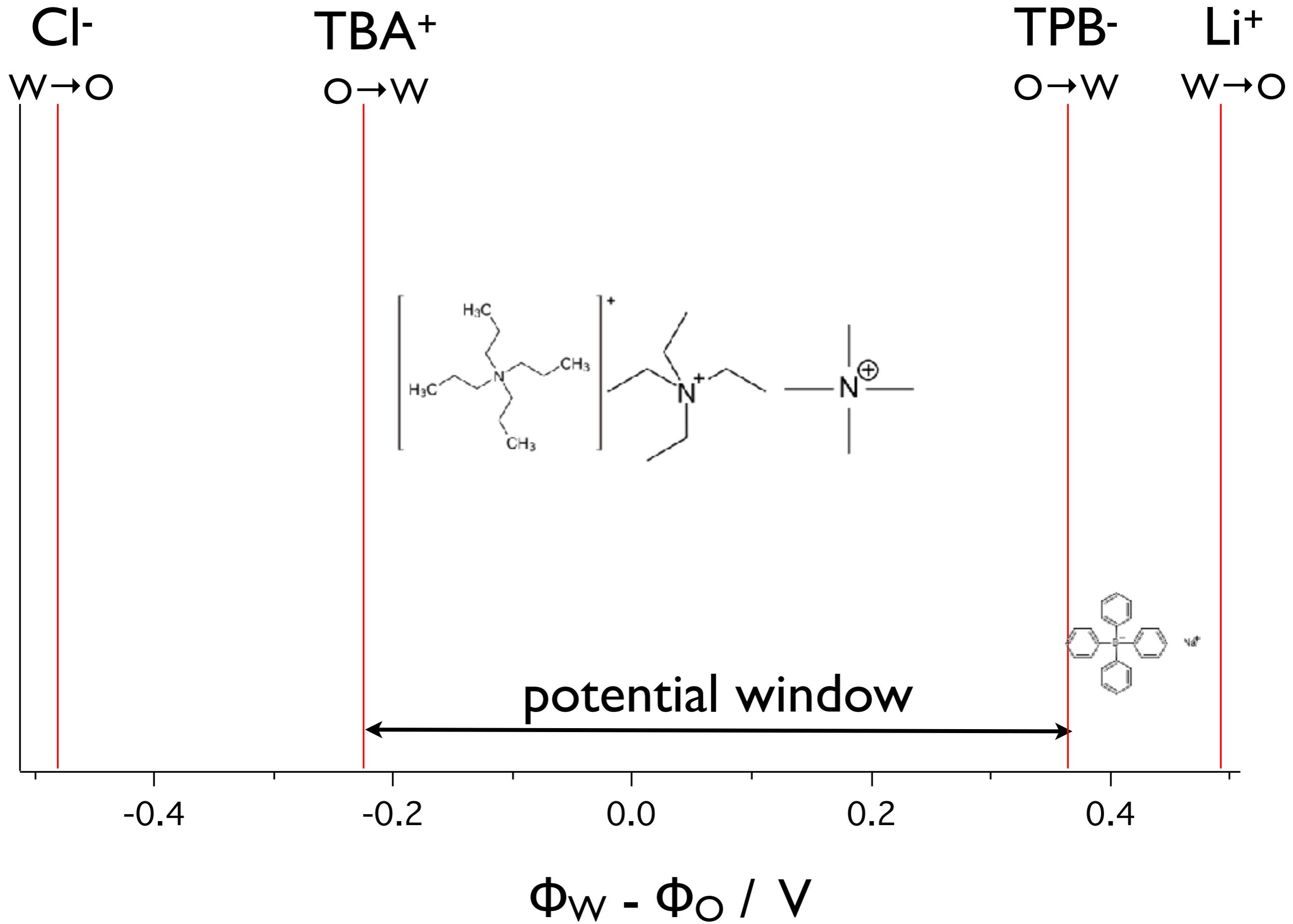
$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{Cl}^-}^\Theta = -0.48_1 \text{ V}$$

$$(\text{=} 5580 \text{ K})$$



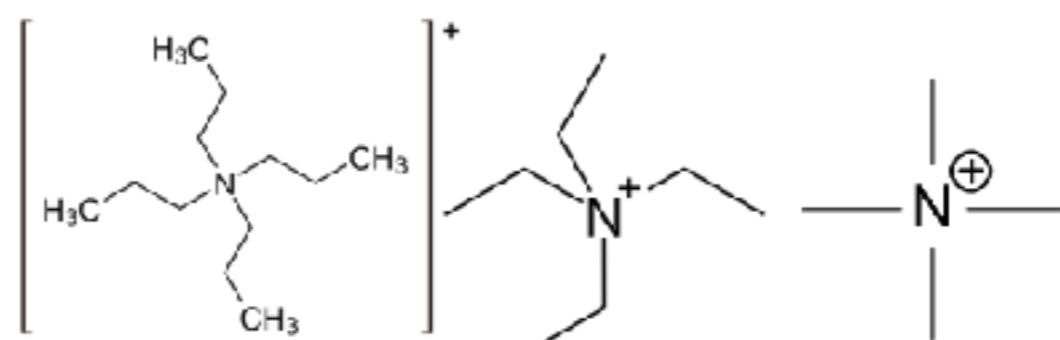
$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{W}} \phi_{\text{Cl}^-}^\Theta = -0.48_1 \text{ V}$$

$$(\text{=} 5580 \text{ K})$$

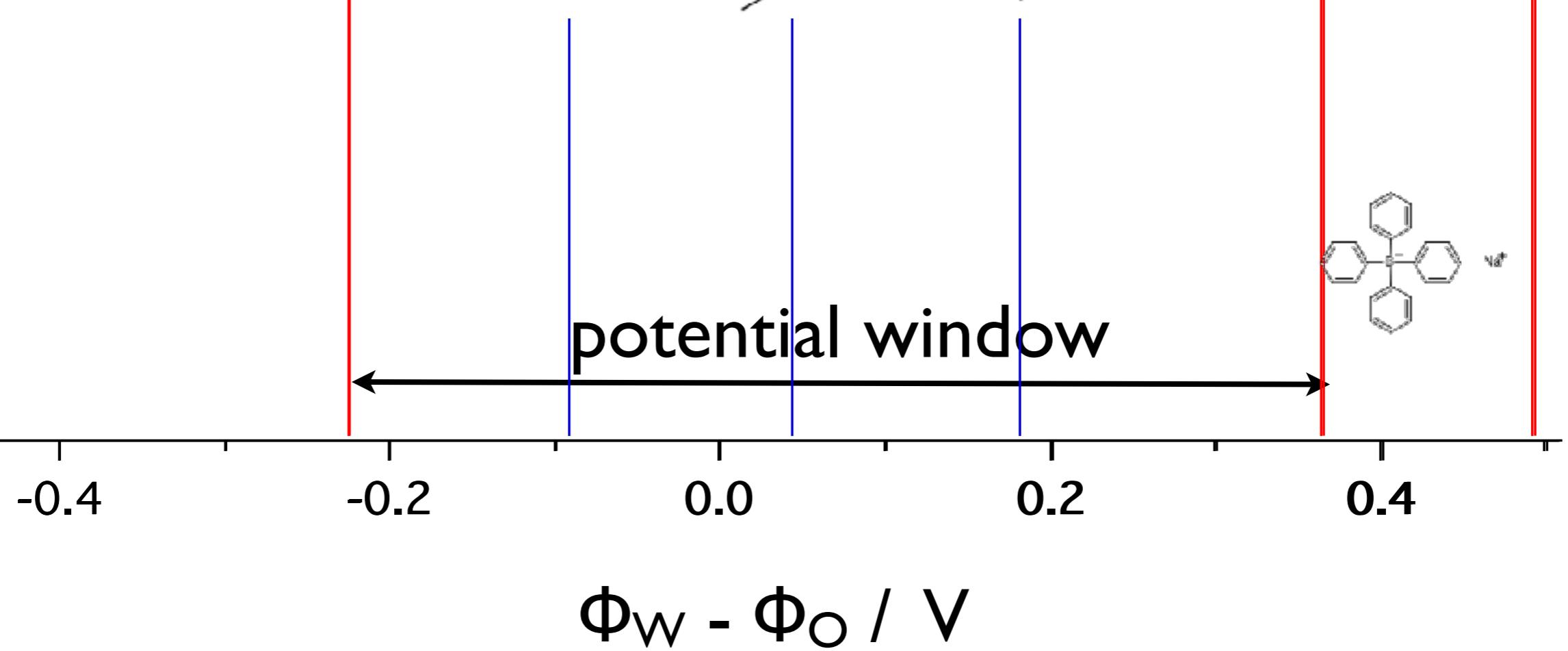


**C<sub>l</sub>-**  
**W → O**

TBA<sup>+</sup>  
O → W



TPB- Li<sup>+</sup>  
O → W      W → O



電気化学ポテンシャル

electrochemical potential

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i + z_i F \phi$$

各項の意味は？

電気化学ポテンシャル

electrochemical potential

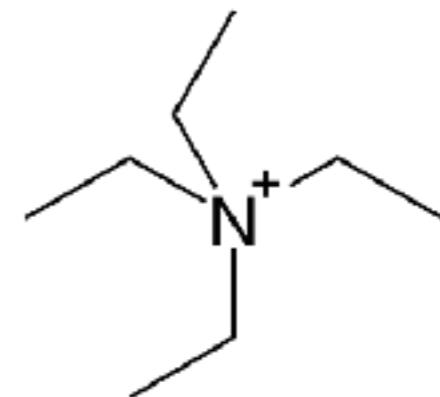
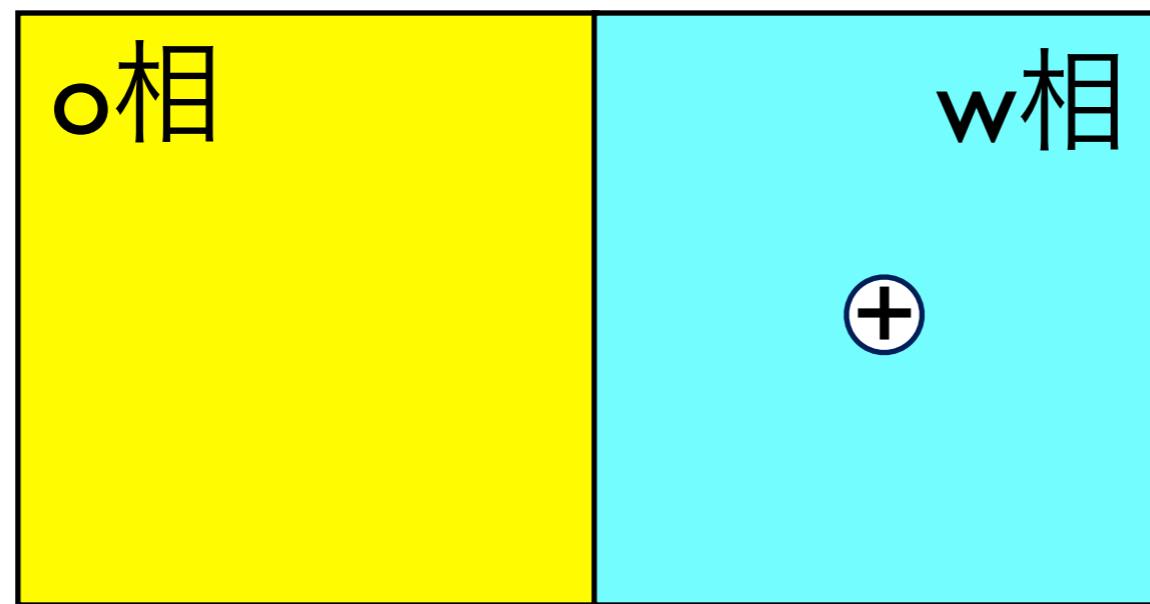
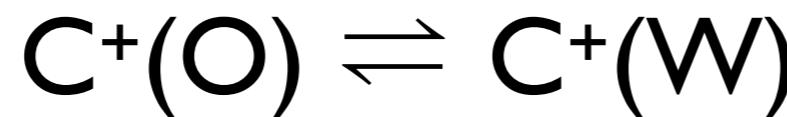
$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i + z_i F \phi$$

各項の意味は？

化学ポテンシャルに電位による位置エネルギーを加えた

電気化学ポテンシャル electrochemical potential  
を用いてイオンを含む反応の平衡を表す

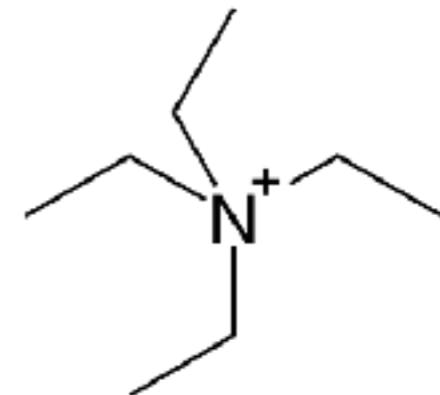
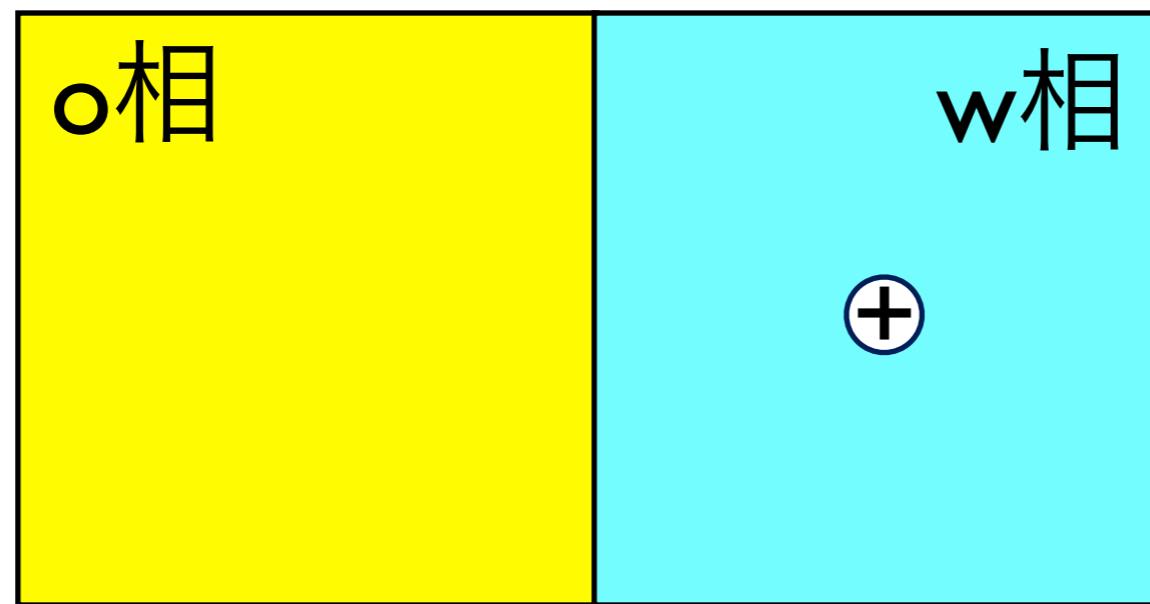
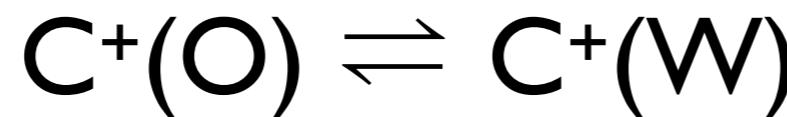
例：水 | 油界面での分配



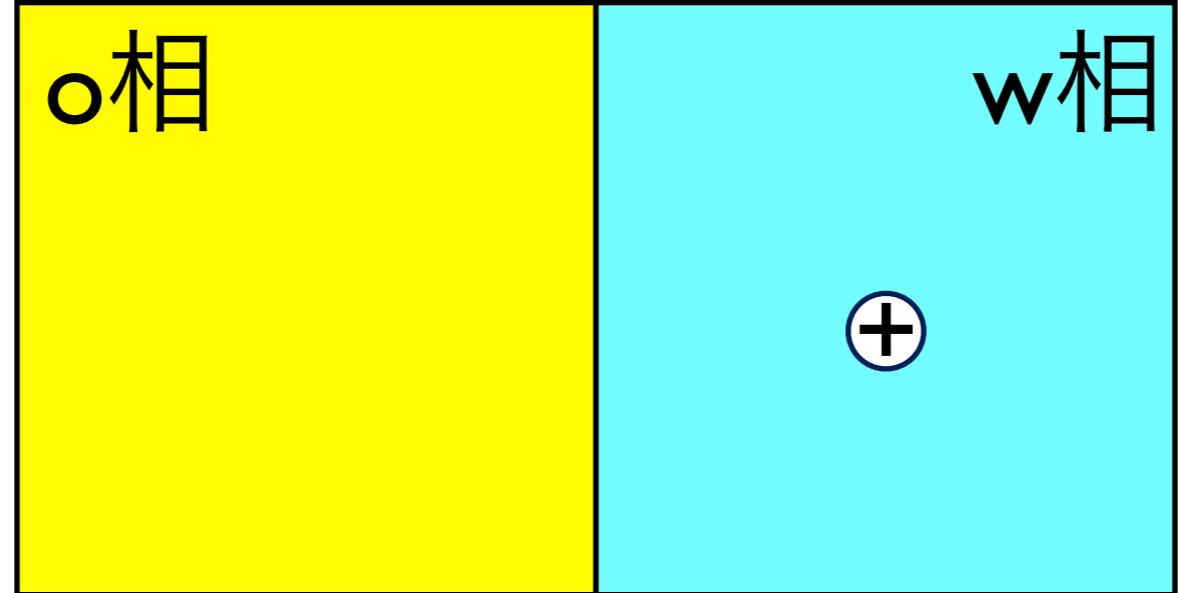
$$\tilde{\mu}_{C^+}(O) = \tilde{\mu}_{C^+}(W)$$

電気化学ポテンシャル electrochemical potential  
を用いてイオンを含む反応の平衡を表す

例：水 | 油界面での分配



$$\tilde{\mu}_{C^+}(O) = \tilde{\mu}_{C^+}(W)$$



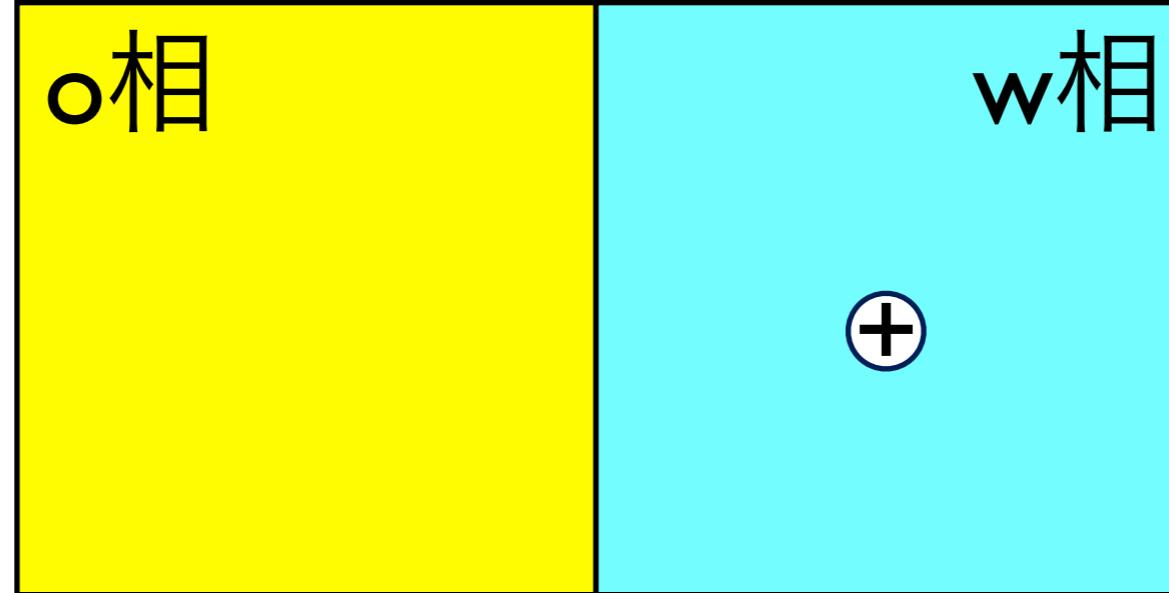
$$\tilde{\mu}_{C^+(O)} = \tilde{\mu}_{C^+(W)}$$

$$\mu_{C^+(O)}^\Theta + RT \ln a_{C^+(O)} + F\phi_O = \mu_{C^+(W)}^\Theta + RT \ln a_{C^+(W)} + F\phi_W$$

$$\phi_W - \phi_O = -\frac{\mu_{C^+(W)}^\Theta - \mu_{C^+(O)}^\Theta}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{C^+(O)}}{a_{C^+(W)}}$$

$$\Delta_O^W \phi \equiv \phi_W - \phi_O$$

$$\mu_{C^+(W)}^\Theta - \mu_{C^+(O)}^\Theta \equiv \Delta G_{C^+}^{O \rightarrow W, \Theta}, \quad \Delta_O^W \phi_{C^+}^\Theta \equiv -\frac{\Delta G_{C^+}^{O \rightarrow W, \Theta}}{F}$$



$$\tilde{\mu}_{C^+(O)} = \tilde{\mu}_{C^+(W)}$$

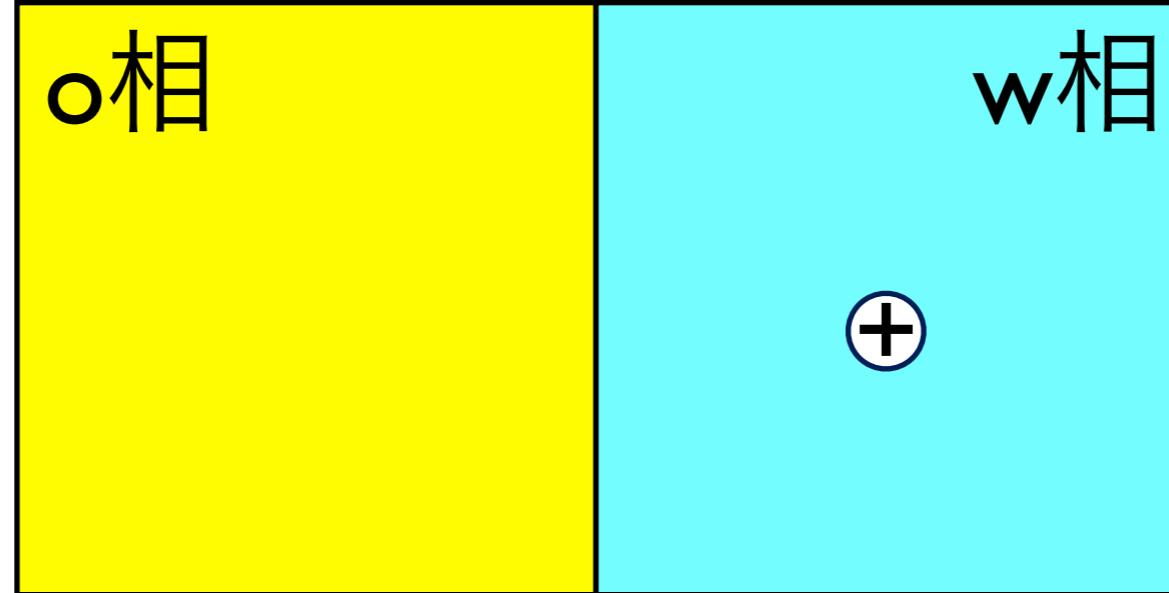
$$\mu_{C^+(O)}^\ominus + RT \ln a_{C^+(O)} + F\phi_O = \mu_{C^+(W)}^\ominus + RT \ln a_{C^+(W)} + F\phi_W$$

$$\phi_W - \phi_O = -\frac{\mu_{C^+(W)}^\ominus - \mu_{C^+(O)}^\ominus}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{C^+(O)}}{a_{C^+(W)}}$$

$$\Delta_O^W \phi \equiv \phi_W - \phi_O$$

$$\mu_{C^+(W)}^\ominus - \mu_{C^+(O)}^\ominus \equiv \Delta G_{C^+}^{O \rightarrow W, \ominus}, \quad \Delta_O^W \phi_{C^+}^\ominus \equiv -\frac{\Delta G_{C^+}^{O \rightarrow W, \ominus}}{F}$$

界面での電位差に応じて、カチオンの濃度比が決まる



$$\tilde{\mu}_{C^+(O)} = \tilde{\mu}_{C^+(W)}$$

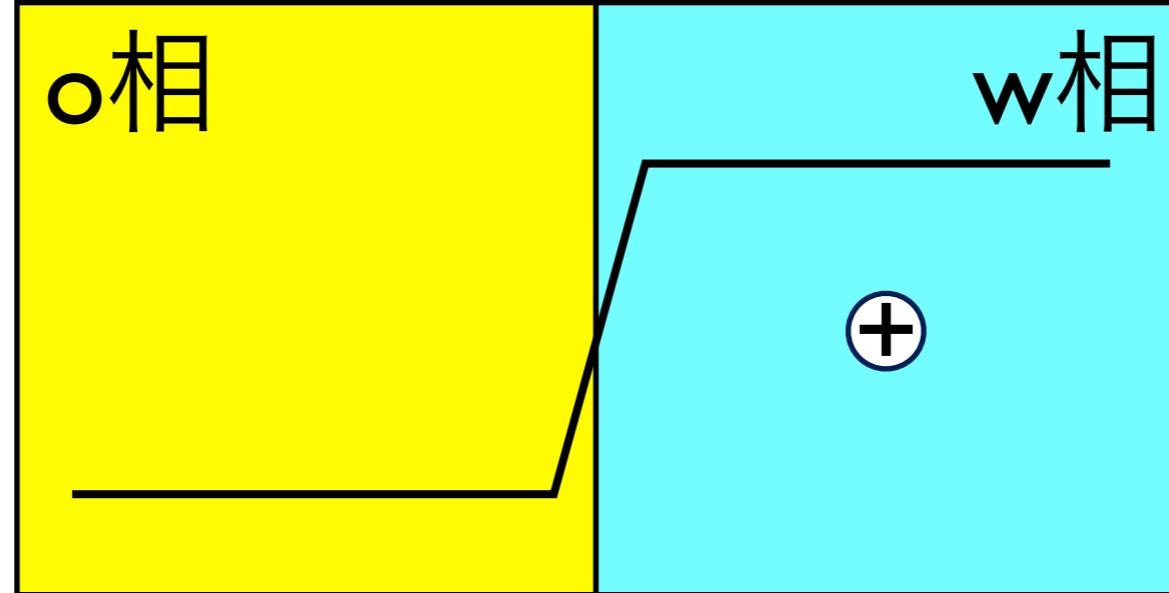
$$\mu_{C^+(O)}^\ominus + RT \ln a_{C^+(O)} + F\phi_O = \mu_{C^+(W)}^\ominus + RT \ln a_{C^+(W)} + F\phi_W$$

$$\phi_W - \phi_O = -\frac{\mu_{C^+(W)}^\ominus - \mu_{C^+(O)}^\ominus}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{C^+(O)}}{a_{C^+(W)}}$$

$$\Delta_O^W \phi \equiv \phi_W - \phi_O$$

$$\mu_{C^+(W)}^\ominus - \mu_{C^+(O)}^\ominus \equiv \Delta G_{C^+}^{O \rightarrow W, \ominus}, \quad \Delta_O^W \phi_{C^+}^\ominus \equiv -\frac{\Delta G_{C^+}^{O \rightarrow W, \ominus}}{F}$$

界面での電位差に応じて、カチオンの濃度比が決まる  
親水性のカチオン（例えば $\text{Na}^+$ ）を水相から油相に移動させるには？



$$\tilde{\mu}_{C^+(O)} = \tilde{\mu}_{C^+(W)}$$

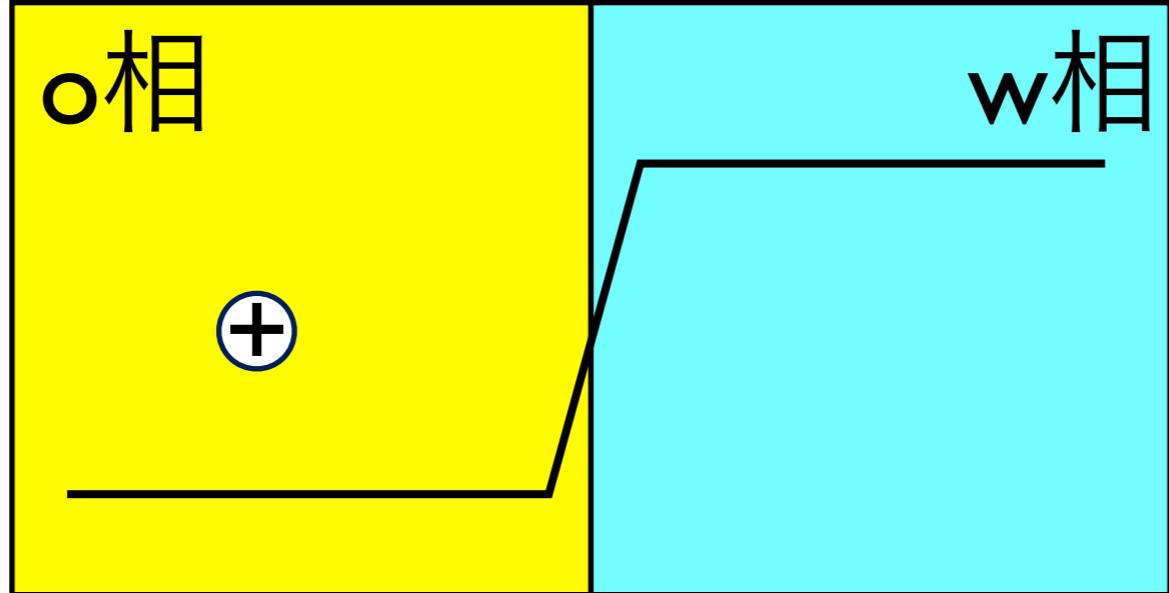
$$\mu_{C^+(O)}^\ominus + RT \ln a_{C^+(O)} + F\phi_O = \mu_{C^+(W)}^\ominus + RT \ln a_{C^+(W)} + F\phi_W$$

$$\phi_W - \phi_O = -\frac{\mu_{C^+(W)}^\ominus - \mu_{C^+(O)}^\ominus}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{C^+(O)}}{a_{C^+(W)}}$$

$$\Delta_O^W \phi \equiv \phi_W - \phi_O$$

$$\mu_{C^+(W)}^\ominus - \mu_{C^+(O)}^\ominus \equiv \Delta G_{C^+}^{O \rightarrow W, \ominus}, \quad \Delta_O^W \phi_{C^+}^\ominus \equiv -\frac{\Delta G_{C^+}^{O \rightarrow W, \ominus}}{F}$$

界面での電位差に応じて、カチオンの濃度比が決まる  
親水性のカチオン（例えば $\text{Na}^+$ ）を水相から油相に移動させるには？



$$\tilde{\mu}_{C^+(O)} = \tilde{\mu}_{C^+(W)}$$

$$\mu_{C^+(O)}^\ominus + RT \ln a_{C^+(O)} + F\phi_O = \mu_{C^+(W)}^\ominus + RT \ln a_{C^+(W)} + F\phi_W$$

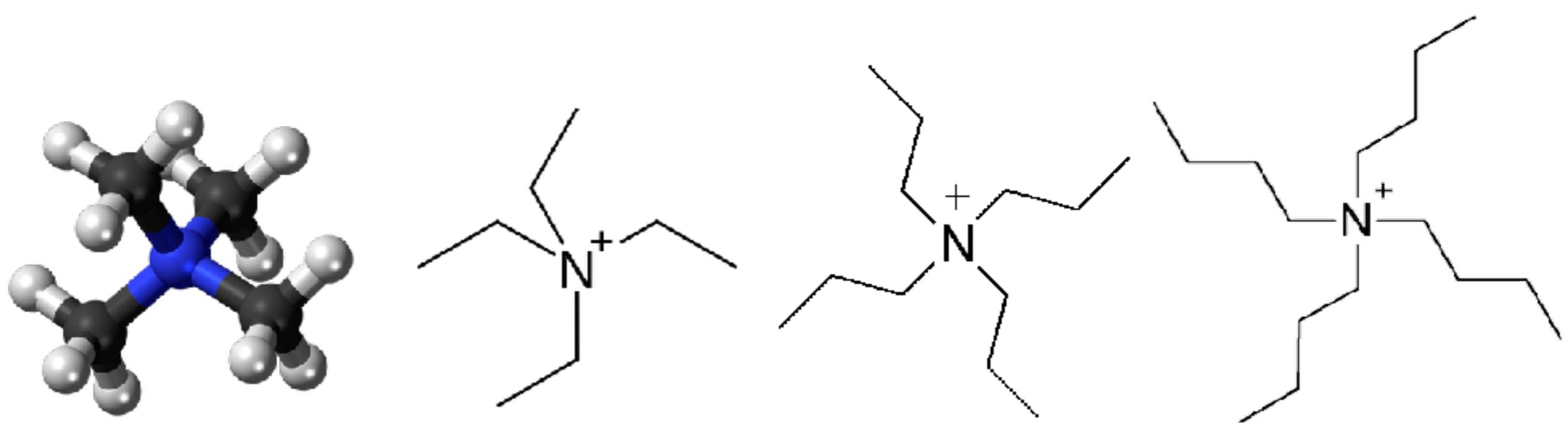
$$\phi_W - \phi_O = -\frac{\mu_{C^+(W)}^\ominus - \mu_{C^+(O)}^\ominus}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{C^+(O)}}{a_{C^+(W)}}$$

$$\Delta_O^W \phi \equiv \phi_W - \phi_O$$

$$\mu_{C^+(W)}^\ominus - \mu_{C^+(O)}^\ominus \equiv \Delta G_{C^+}^{O \rightarrow W, \ominus}, \quad \Delta_O^W \phi_{C^+}^\ominus \equiv -\frac{\Delta G_{C^+}^{O \rightarrow W, \ominus}}{F}$$

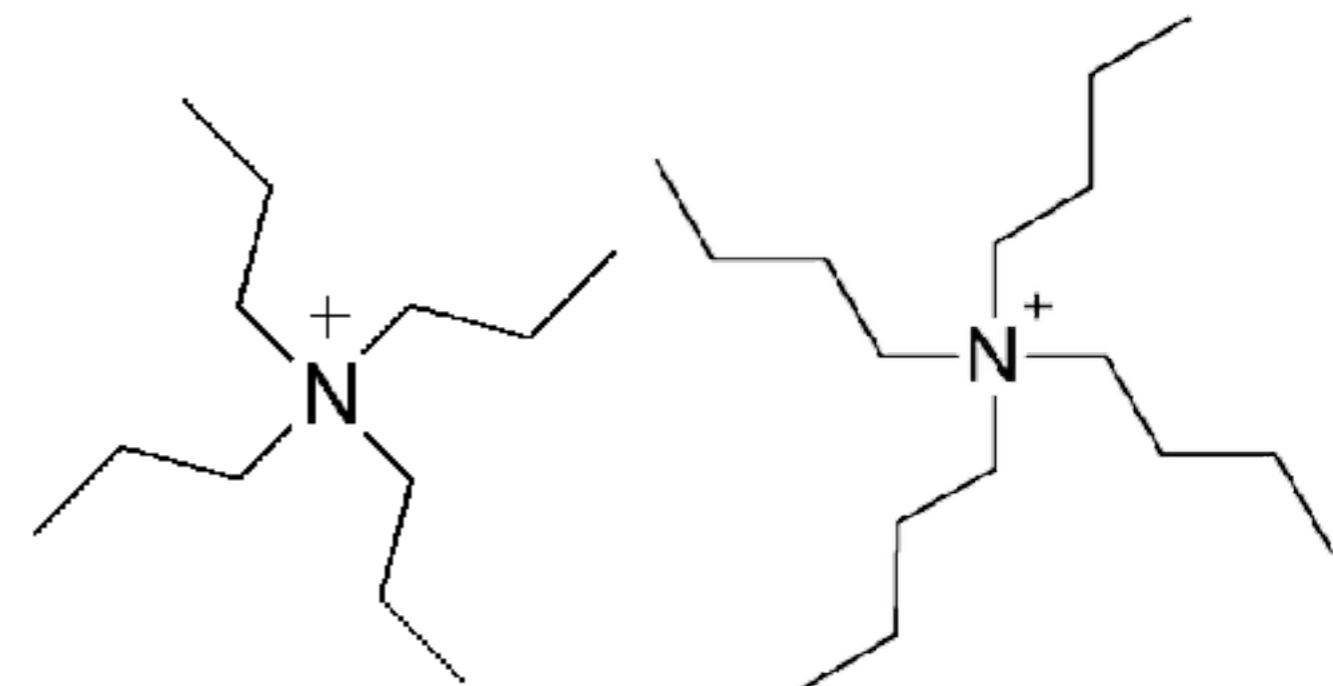
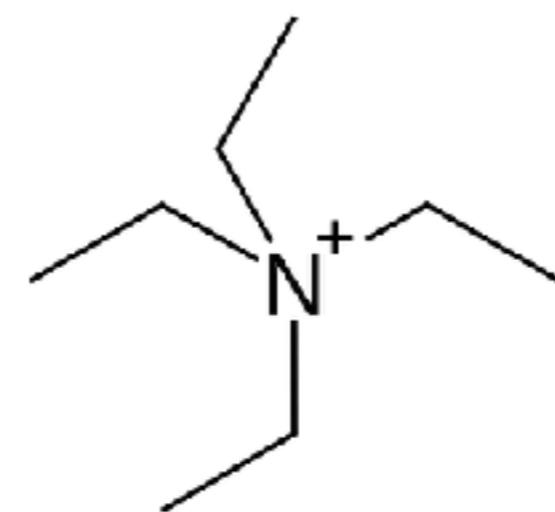
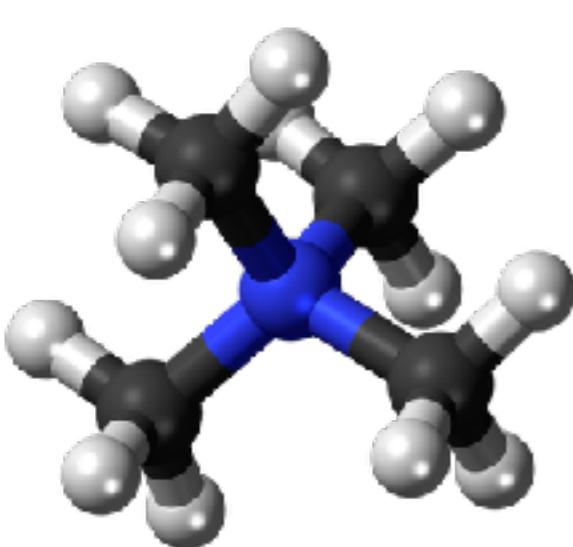
界面での電位差に応じて、カチオンの濃度比が決まる  
親水性のカチオン（例えば $\text{Na}^+$ ）を水相から油相に移動させるには？

Water → Nitrobenzene

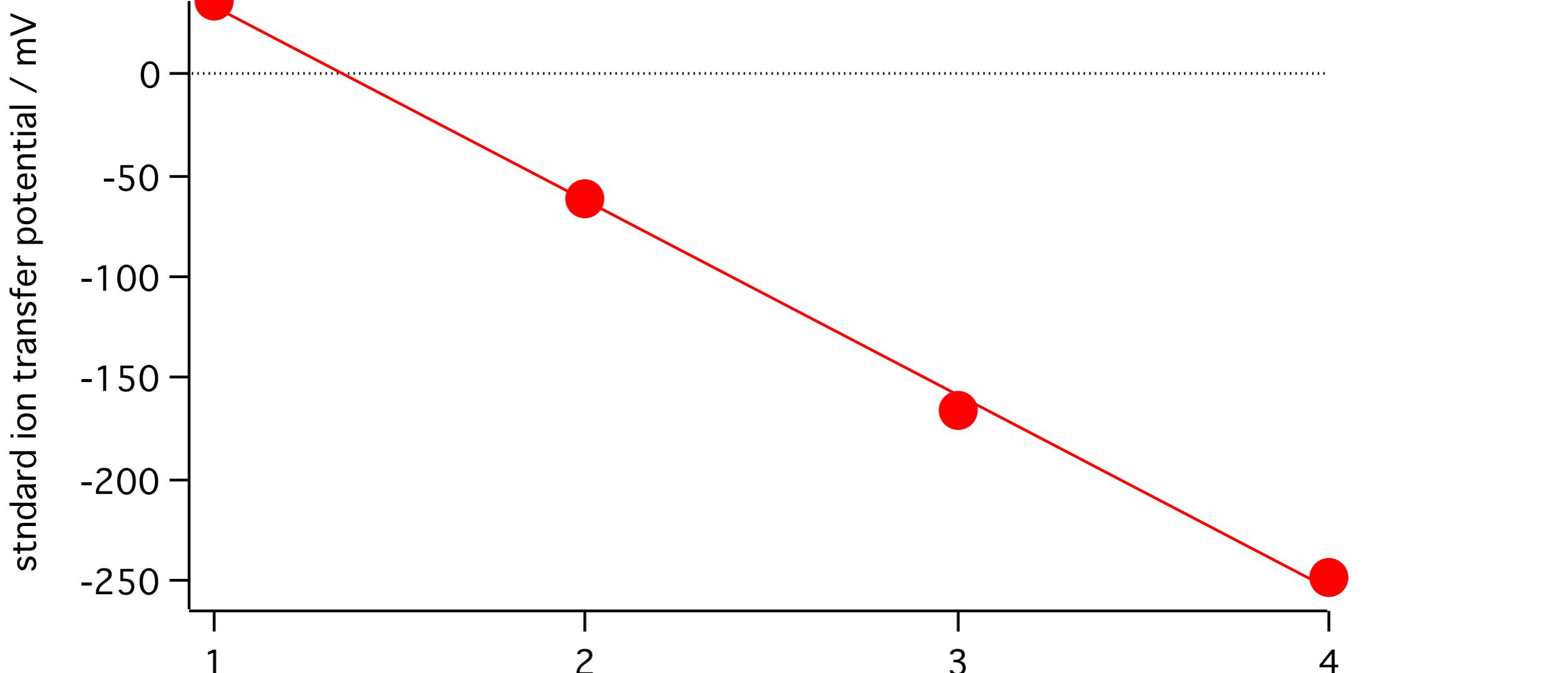


# Water → Nitrobenzene

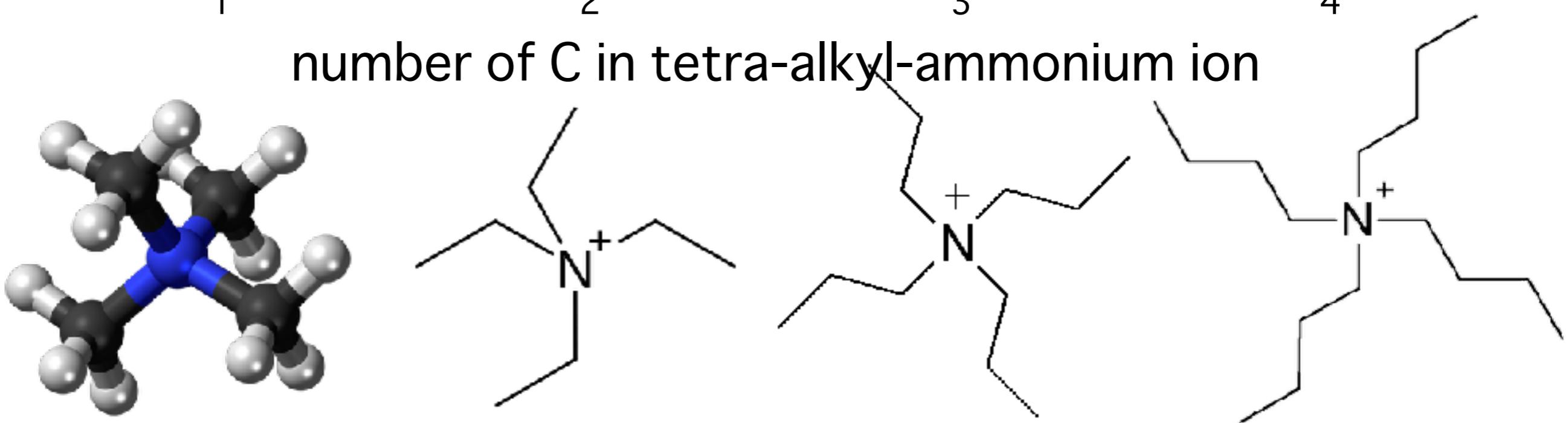
- $\text{Na}^+$  30 - 35 kJ mol<sup>-1</sup> 310 - 360 mV
- $\text{TMA}^+$  3-4 kJ mol<sup>-1</sup> 31 - 41 mV
- $\text{TEA}^+$  -5- -7 kJ mol<sup>-1</sup> -52 - -73 mV
- $\text{TPA}^+$  -16 kJ mol<sup>-1</sup> -166 mV
- $\text{TBA}^+$  -24 kJ mol<sup>-1</sup> -249 mV



Water → Nitrobenzene



number of C in tetra-alkyl-ammonium ion



standard ion transfer potential / mV

-50  
-100  
-150  
-200  
-250

1

2

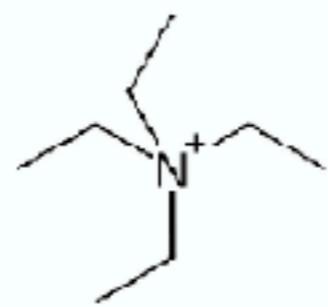
3

4

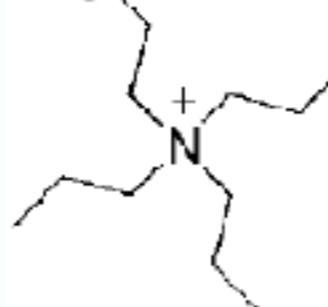
number of C in tetra-alkylammonium ion



TMA<sup>+</sup>



TEA<sup>+</sup>



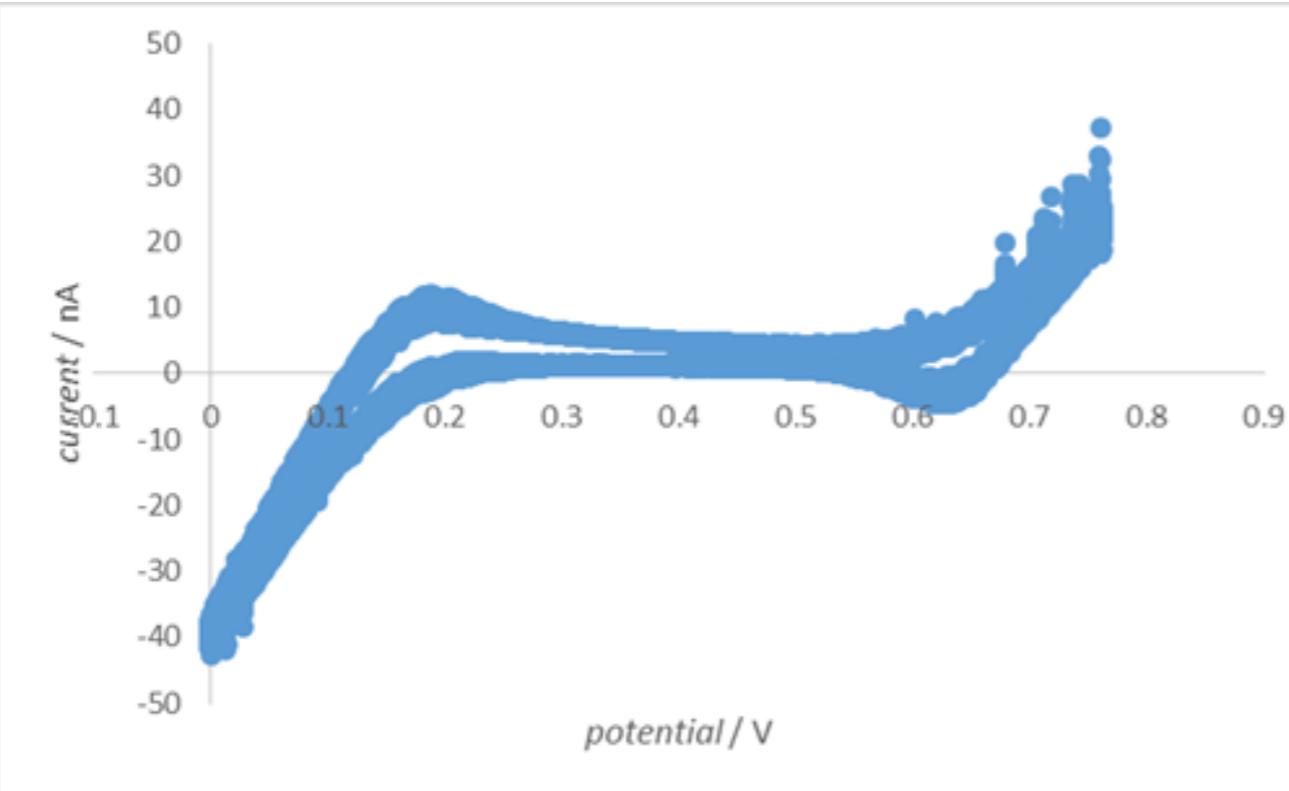
TPA<sup>+</sup>



TBA<sup>+</sup>

	$\Delta G_0(W \rightarrow NB) \text{ kJ mol}^{-1}$	$\phi_0 / \text{mV}$
Na <sup>+</sup>	30~35	+310~+360
TMA <sup>+</sup>	+3~+4	+31~+41
TEA <sup>+</sup>	-5~-7	-52~-73
TPA <sup>+</sup>	-16	-166
TBA <sup>+</sup>	-24	-249

① IAgI|AgCl||10 mM TBACl||10 mM TBATPB|0.1 M LiCl|AgCl|AgI



Ag/AgCl

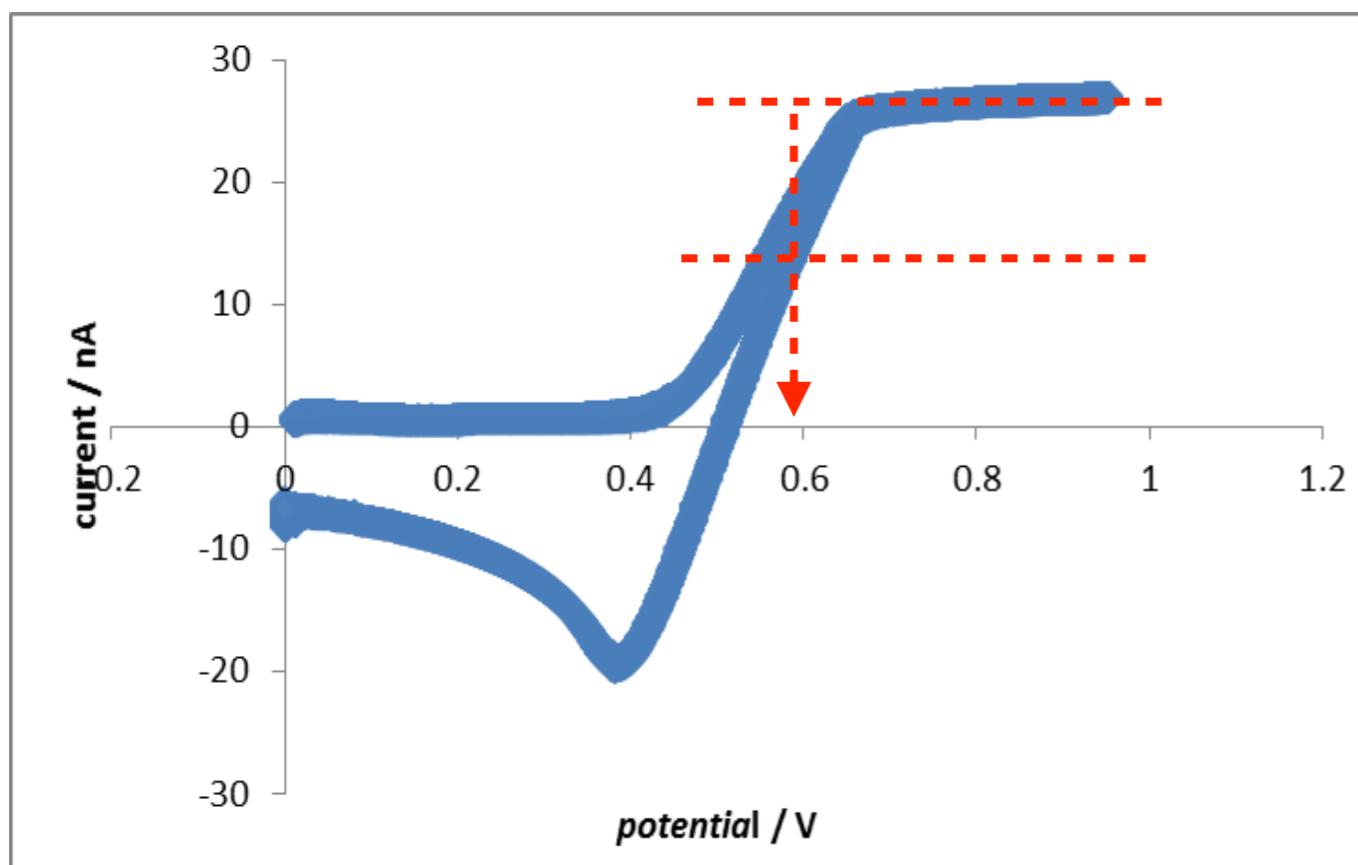
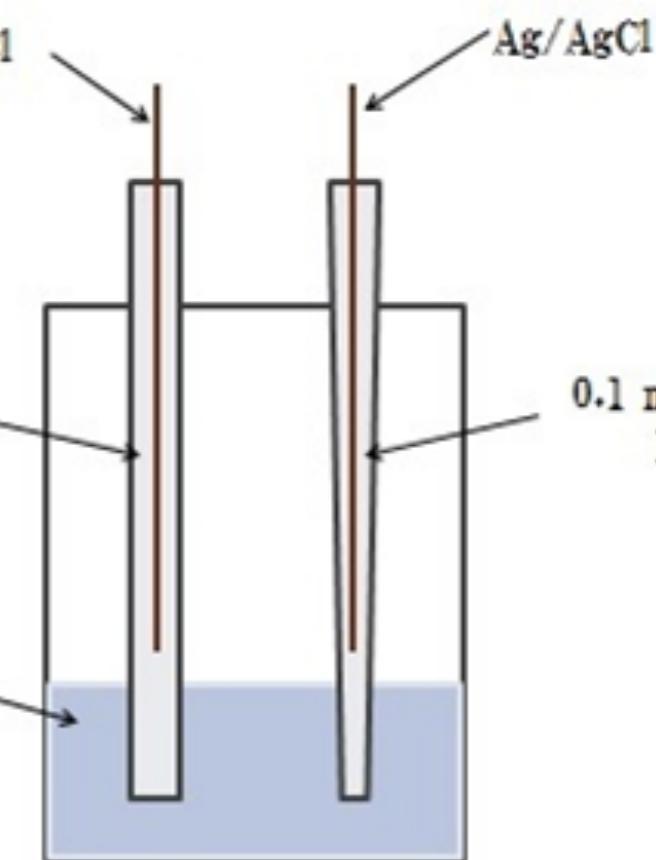
0.01 mol dm<sup>-3</sup>  
[P<sub>444</sub>CCOC][Cl]<sub>2</sub>

0.1 mol dm<sup>-3</sup>  
LiCl

② IAgI|AgCl||10 mM TBACl||

10 mM TBATPB|0.1 M LiCl + IL飽和の水|AgCl|AgI

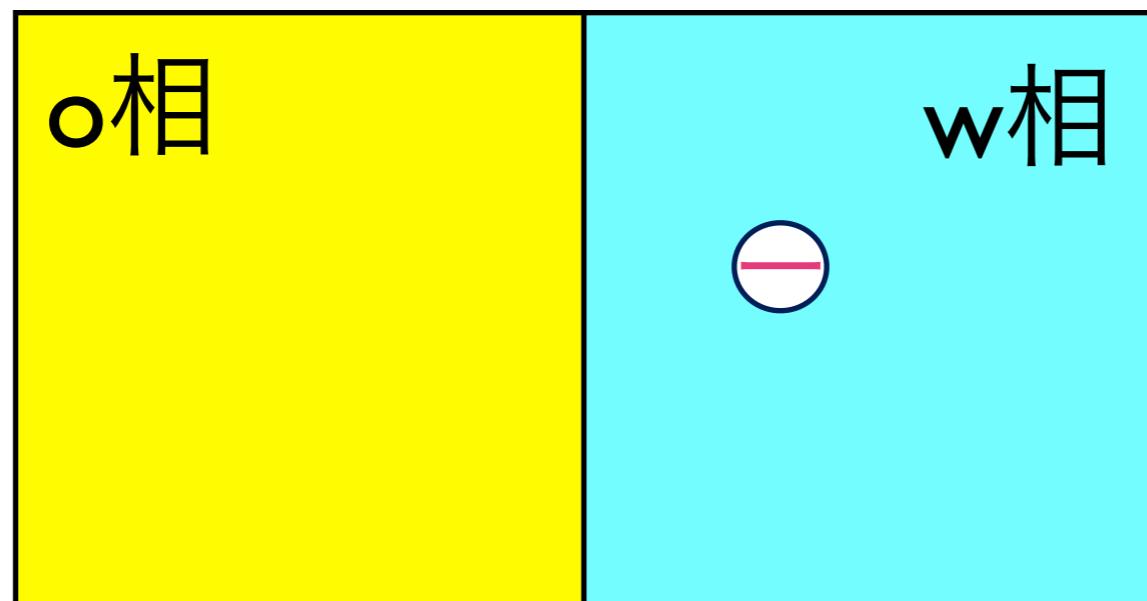
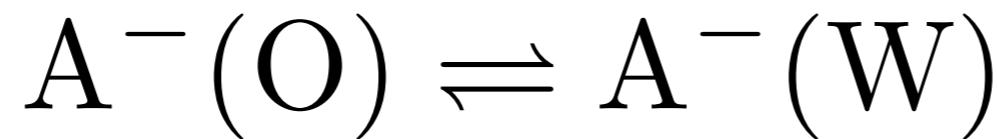
[P<sub>444</sub>CCOC][C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N]



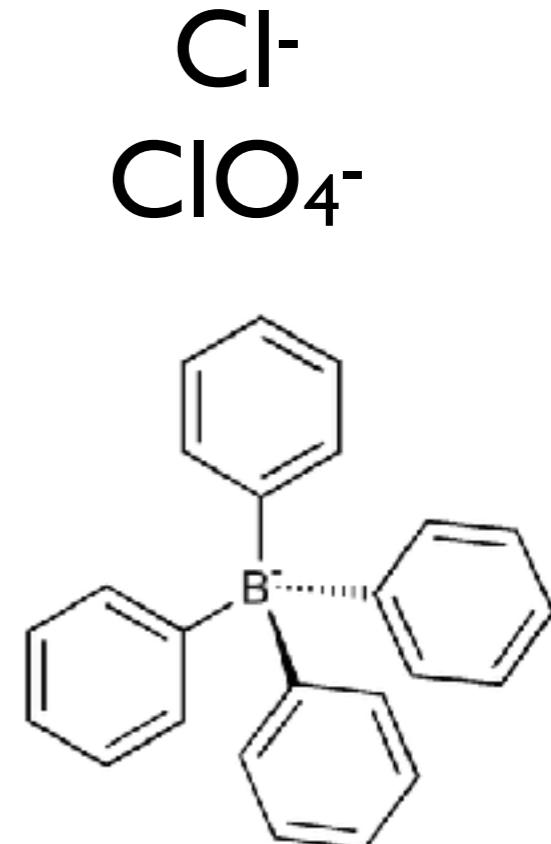
μmサイズの微小電極

# 同様な式がアニオンにも

例：水 | 油界面での分配

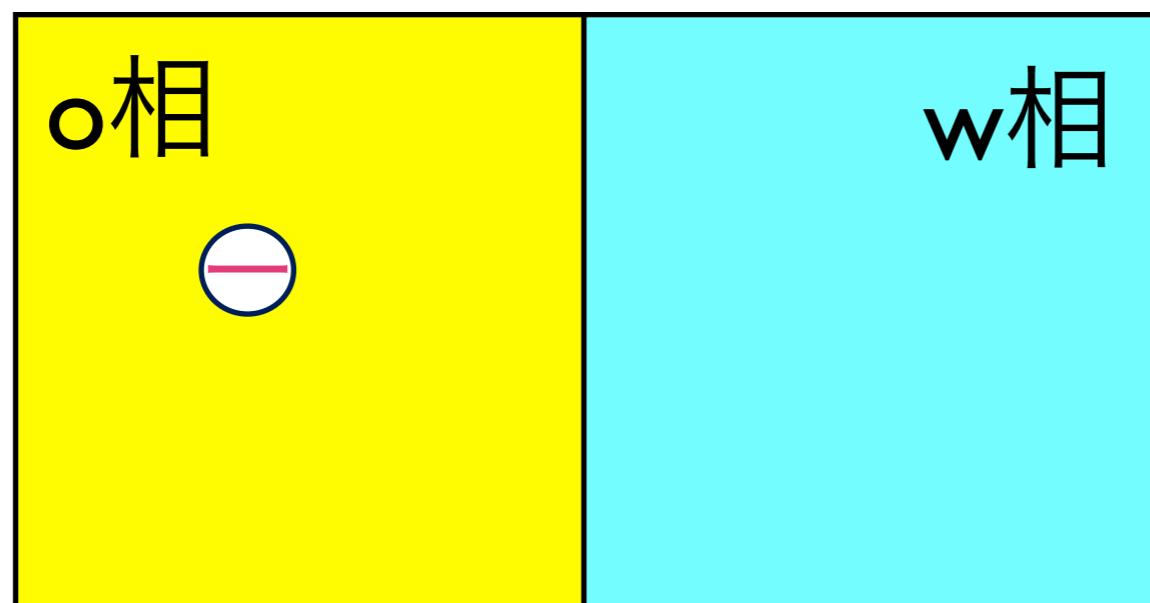
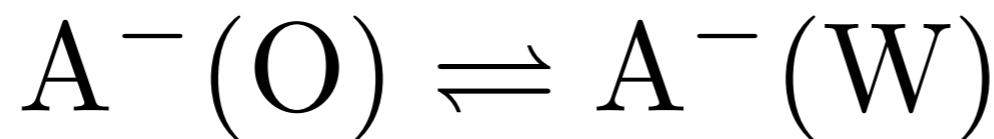


$$\tilde{\mu}_{A^-(O)} = \tilde{\mu}_{A^-(W)}$$

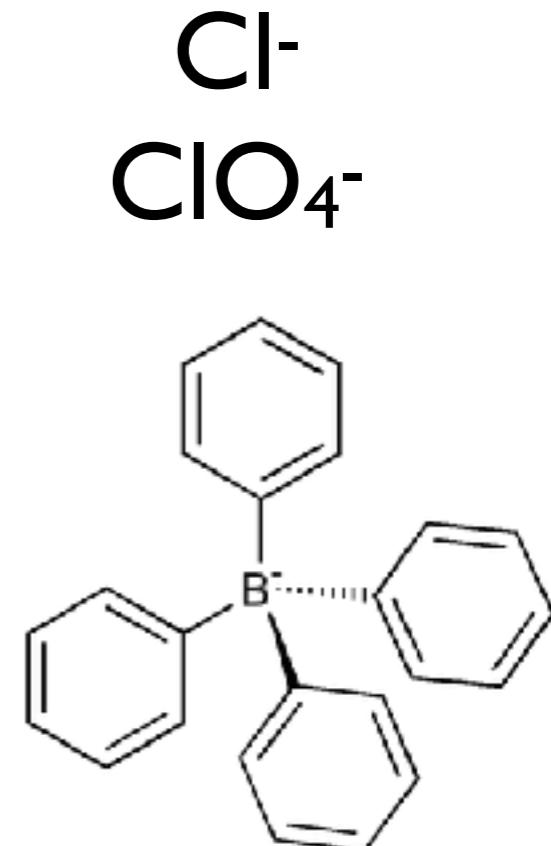


# 同様な式がアニオンにも

例：水 | 油界面での分配

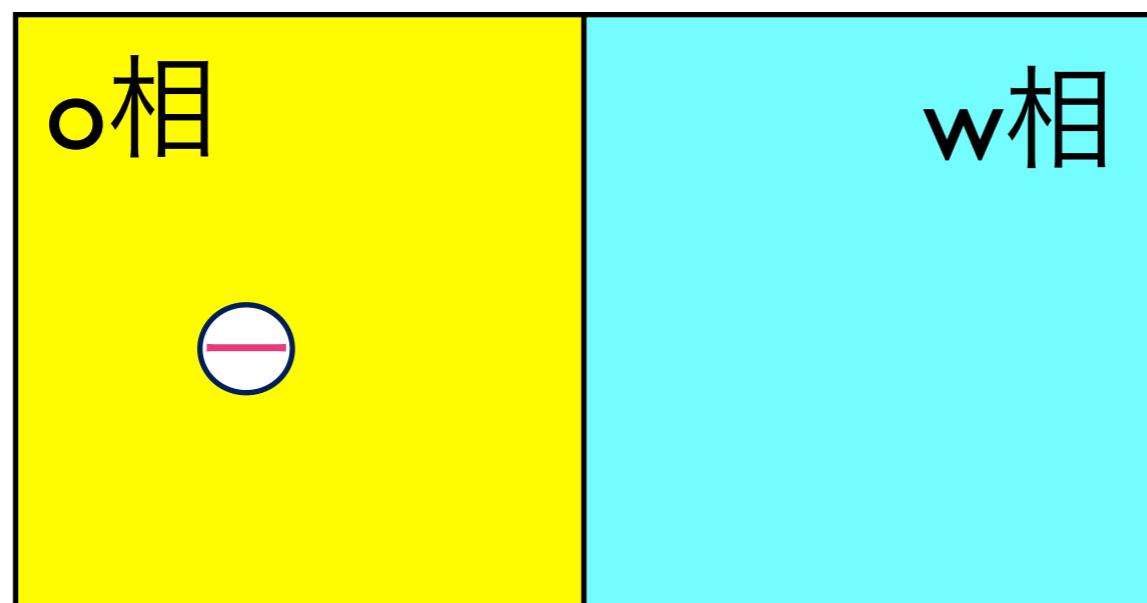
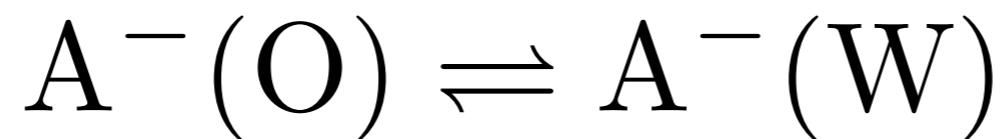


$$\tilde{\mu}_{A^-(O)} = \tilde{\mu}_{A^-(W)}$$

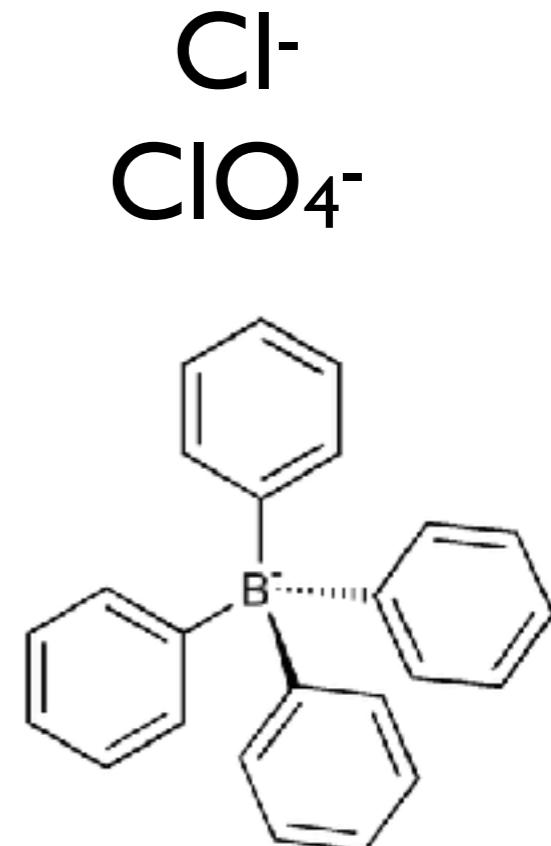


# 同様な式がアニオンにも

例：水 | 油界面での分配

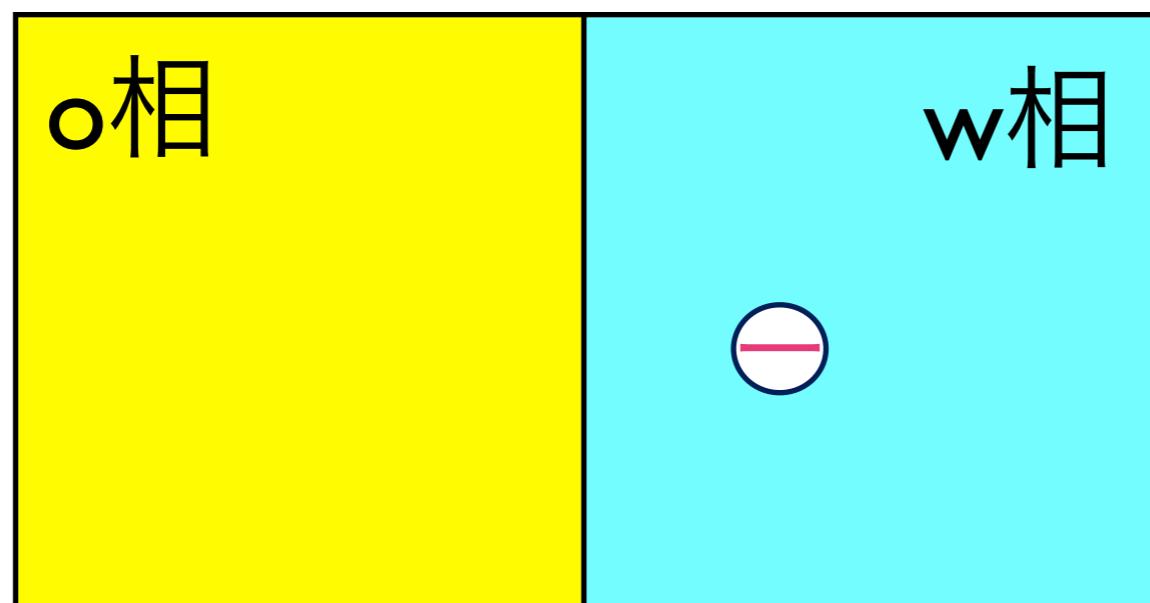
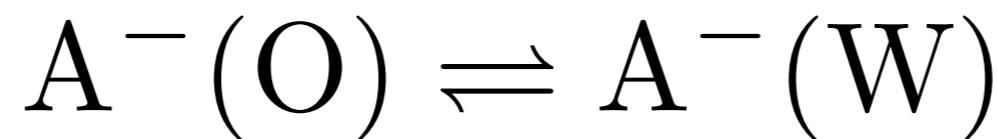


$$\tilde{\mu}_{A^-(O)} = \tilde{\mu}_{A^-(W)}$$

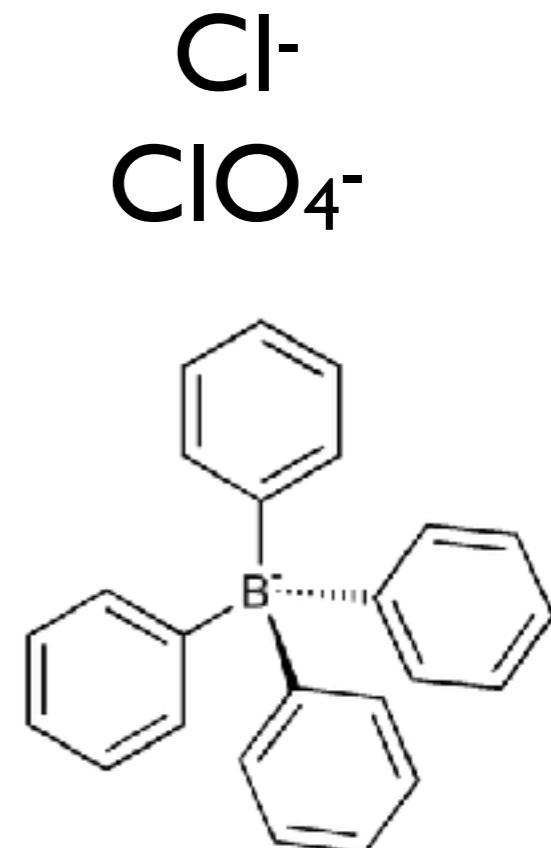


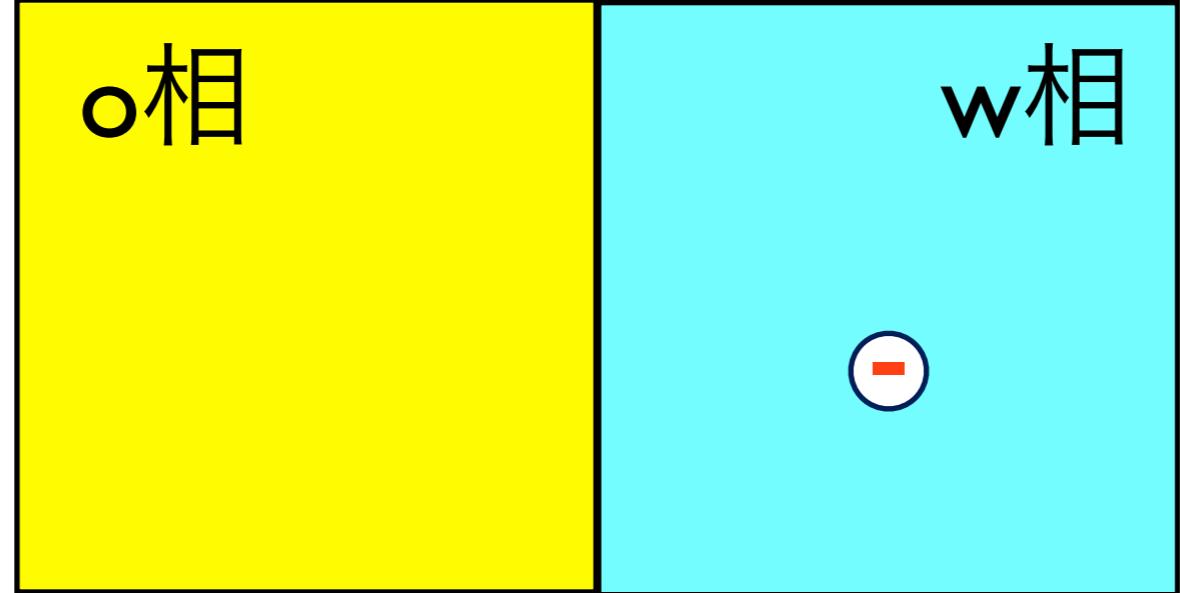
# 同様な式がアニオンにも

例：水 | 油界面での分配



$$\tilde{\mu}_{A^-(O)} = \tilde{\mu}_{A^-(W)}$$





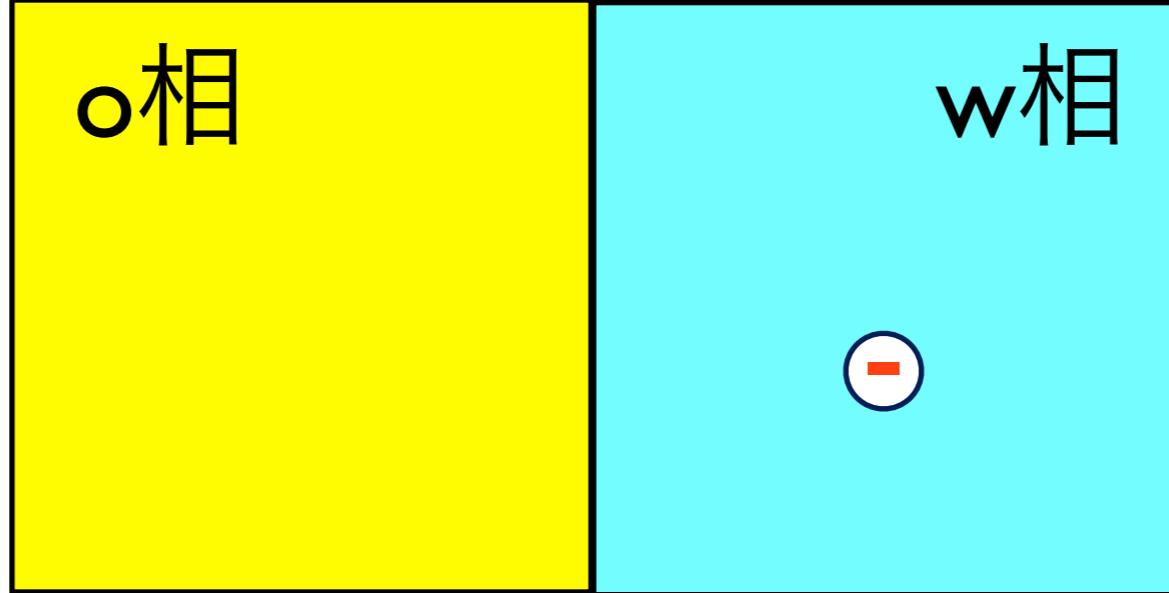
$$\tilde{\mu}_{A^-(O)} = \tilde{\mu}_{A^-(W)}$$

$$\mu_{A^-(O)}^\Theta + RT \ln a_{A^-(O)} - F\phi_O = \mu_{A^-(W)}^\Theta + RT \ln a_{A^-(W)} - F\phi_W$$

$$\phi_W - \phi_O = -\frac{\mu_{A^-(W)}^\Theta - \mu_{A^-(O)}^\Theta}{-F} + \frac{RT}{-F} \ln \frac{a_{A^-(O)}}{a_{A^-(W)}}$$

$$\Delta_O^W \phi \equiv \phi_W - \phi_O$$

$$\mu_{A^-(W)}^\Theta - \mu_{A^-(O)}^\Theta \equiv \Delta G_{A^-}^{O \rightarrow W, \Theta}, \quad \Delta_O^W \phi_{A^-}^\Theta \equiv -\frac{\Delta G_{A^-}^{O \rightarrow W, \Theta}}{-F}$$



$$\tilde{\mu}_{A^-(O)} = \tilde{\mu}_{A^-(W)}$$

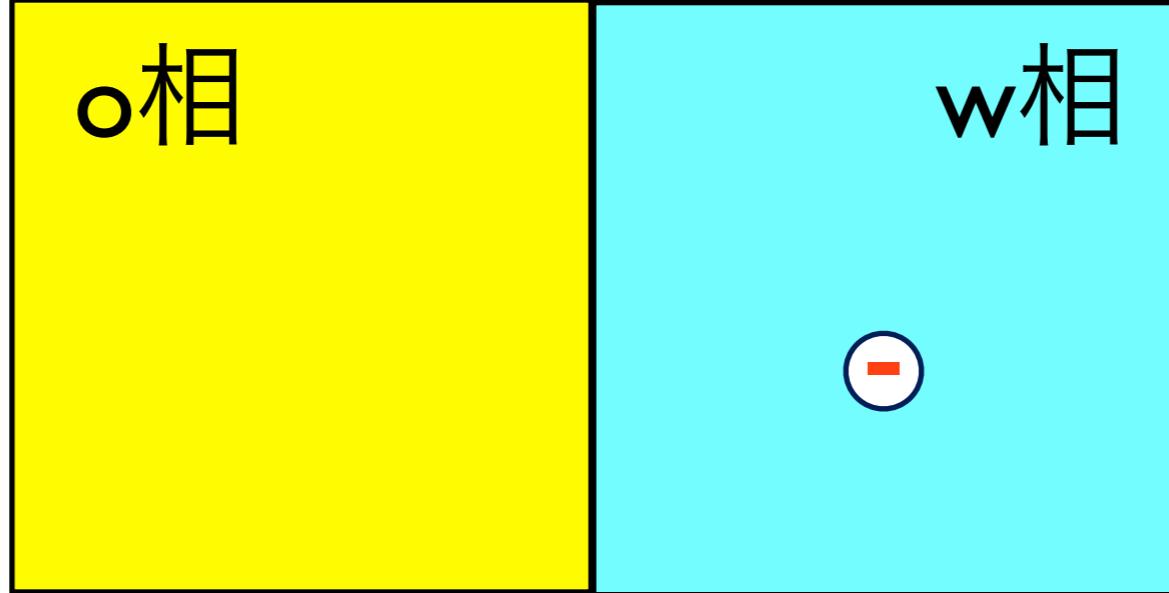
$$\mu_{A^-(O)}^\ominus + RT \ln a_{A^-(O)} - F\phi_O = \mu_{A^-(W)}^\ominus + RT \ln a_{A^-(W)} - F\phi_W$$

$$\phi_W - \phi_O = -\frac{\mu_{A^-(W)}^\ominus - \mu_{A^-(O)}^\ominus}{-F} + \frac{RT}{-F} \ln \frac{a_{A^-(O)}}{a_{A^-(W)}}$$

$$\Delta_O^W \phi \equiv \phi_W - \phi_O$$

$$\mu_{A^-(W)}^\ominus - \mu_{A^-(O)}^\ominus \equiv \Delta G_{A^-}^{O \rightarrow W, \ominus}, \quad \Delta_O^W \phi_{A^-}^\ominus \equiv -\frac{\Delta G_{A^-}^{O \rightarrow W, \ominus}}{-F}$$

界面での電位差に応じて、アニオンの濃度比が決まる



$$\tilde{\mu}_{A^-(O)} = \tilde{\mu}_{A^-(W)}$$

$$\mu_{A^-(O)}^\ominus + RT \ln a_{A^-(O)} - F\phi_O = \mu_{A^-(W)}^\ominus + RT \ln a_{A^-(W)} - F\phi_W$$

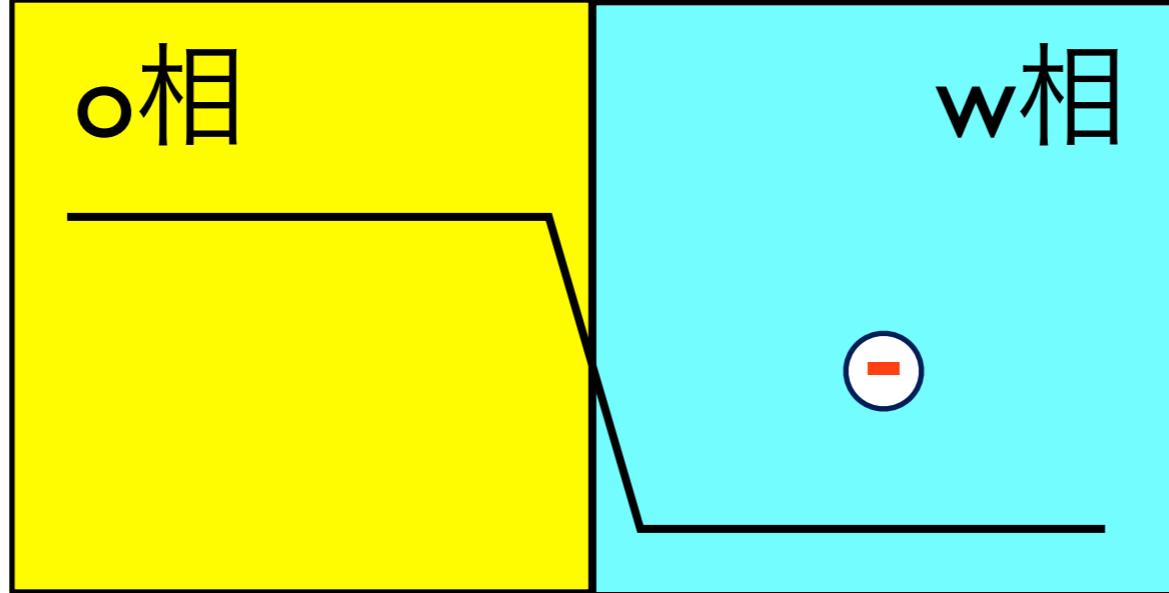
$$\phi_W - \phi_O = -\frac{\mu_{A^-(W)}^\ominus - \mu_{A^-(O)}^\ominus}{-F} + \frac{RT}{-F} \ln \frac{a_{A^-(O)}}{a_{A^-(W)}}$$

$$\Delta_O^W \phi \equiv \phi_W - \phi_O$$

$$\mu_{A^-(W)}^\ominus - \mu_{A^-(O)}^\ominus \equiv \Delta G_{A^-}^{O \rightarrow W, \ominus}, \quad \Delta_O^W \phi_{A^-}^\ominus \equiv -\frac{\Delta G_{A^-}^{O \rightarrow W, \ominus}}{-F}$$

界面での電位差に応じて、アニオンの濃度比が決まる

親水性のアニオン（例えばCl<sup>-</sup>）を水相から油相に移動させるには？



$$\tilde{\mu}_{A^-(O)} = \tilde{\mu}_{A^-(W)}$$

$$\mu_{A^-(O)}^\ominus + RT \ln a_{A^-(O)} - F\phi_O = \mu_{A^-(W)}^\ominus + RT \ln a_{A^-(W)} - F\phi_W$$

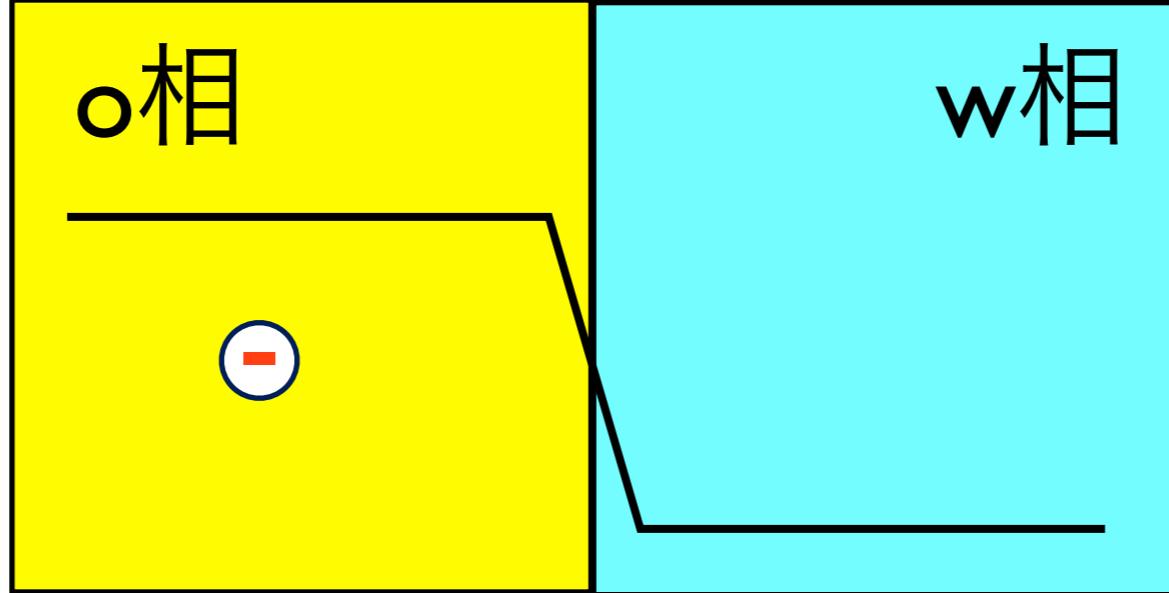
$$\phi_W - \phi_O = -\frac{\mu_{A^-(W)}^\ominus - \mu_{A^-(O)}^\ominus}{-F} + \frac{RT}{-F} \ln \frac{a_{A^-(O)}}{a_{A^-(W)}}$$

$$\Delta_O^W \phi \equiv \phi_W - \phi_O$$

$$\mu_{A^-(W)}^\ominus - \mu_{A^-(O)}^\ominus \equiv \Delta G_{A^-}^{O \rightarrow W, \ominus}, \quad \Delta_O^W \phi_{A^-}^\ominus \equiv -\frac{\Delta G_{A^-}^{O \rightarrow W, \ominus}}{-F}$$

界面での電位差に応じて、アニオンの濃度比が決まる

親水性のアニオン（例えばCl<sup>-</sup>）を水相から油相に移動させるには？



$$\tilde{\mu}_{A^-(O)} = \tilde{\mu}_{A^-(W)}$$

$$\mu_{A^-(O)}^\ominus + RT \ln a_{A^-(O)} - F\phi_O = \mu_{A^-(W)}^\ominus + RT \ln a_{A^-(W)} - F\phi_W$$

$$\phi_W - \phi_O = -\frac{\mu_{A^-(W)}^\ominus - \mu_{A^-(O)}^\ominus}{-F} + \frac{RT}{-F} \ln \frac{a_{A^-(O)}}{a_{A^-(W)}}$$

$$\Delta_O^W \phi \equiv \phi_W - \phi_O$$

$$\mu_{A^-(W)}^\ominus - \mu_{A^-(O)}^\ominus \equiv \Delta G_{A^-}^{O \rightarrow W, \ominus}, \quad \Delta_O^W \phi_{A^-}^\ominus \equiv -\frac{\Delta G_{A^-}^{O \rightarrow W, \ominus}}{-F}$$

界面での電位差に応じて、アニオンの濃度比が決まる

親水性のアニオン（例えばCl<sup>-</sup>）を水相から油相に移動させるには？

Cationの式とAnionの式を足して2で割ると

$$\begin{aligned}\phi_W - \phi_O &= \frac{-(\mu_{C^+(W)}^\ominus - \mu_{C^+(O)}^\ominus) + (\mu_{A^-(W)}^\ominus - \mu_{A^-(O)}^\ominus)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{C^+(O)} a_{A^-(W)}}{a_{C^+(W)} a_{A^-(O)}} \\ &= \frac{\Delta_O^W \phi_{C^+}^\ominus + \Delta_O^W \phi_{A^-}^\ominus}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{C^+(O)} a_{A^-(W)}}{a_{C^+(W)} a_{A^-(O)}}\end{aligned}$$

Oがイオン液体だとする。

また、活量=濃度であるとする。

イオン液体内の電気的中性の条件より

$$c_{C^+}(O) = c_{A^-}(O)$$

イオン液体は水相に一定量溶解する。

その溶解度積と電気的中性の条件より

$$K_{sp} = c_{C^+}(W) c_{A^-}(W)$$

$$c_{C^+}(W) = c_{A^-}(W) = \sqrt{K_{sp}}$$

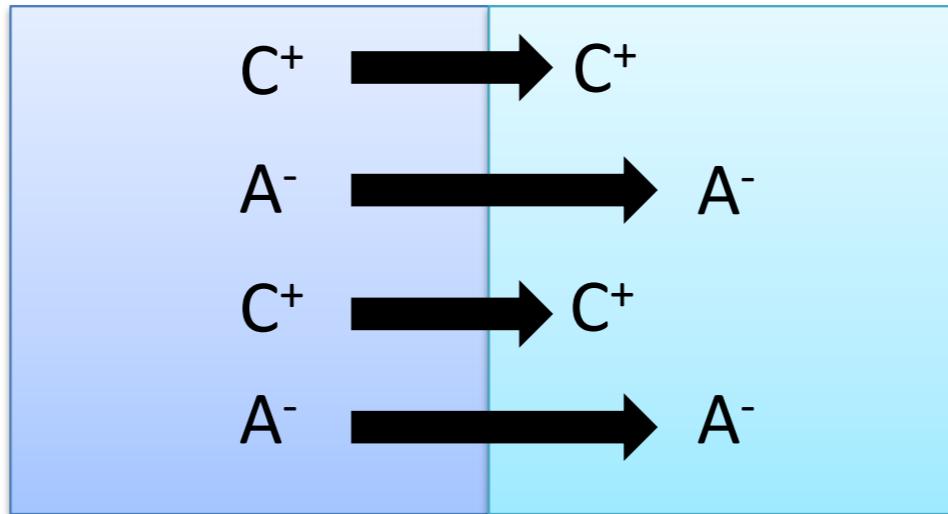
従ってイオン液体 | 水界面での電位差は、

$$\begin{aligned}\phi_W - \phi_O &= \frac{-(\mu_{C^+(W)}^\ominus - \mu_{C^+(O)}^\ominus) + (\mu_{A^-(W)}^\ominus - \mu_{A^-(O)}^\ominus)}{2F} \\ &= \frac{\Delta_O^W \phi_{C^+}^\ominus + \Delta_O^W \phi_{A^-}^\ominus}{2}\end{aligned}$$

となり定数となる。すなわち、水相の電解質濃度には全く依存しない。

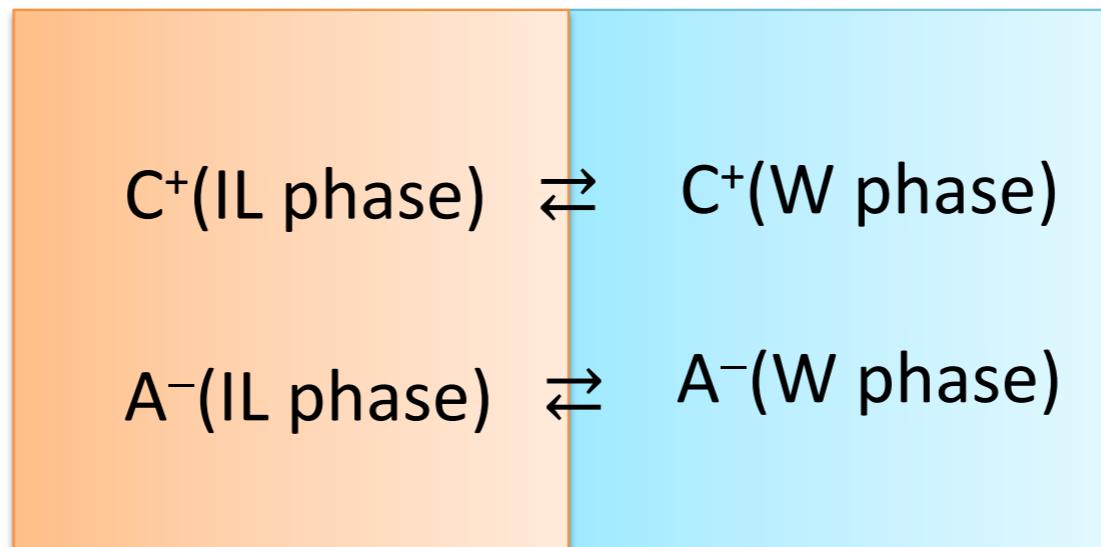
# Salt Bridge

## Diffusion Potential (LJP)



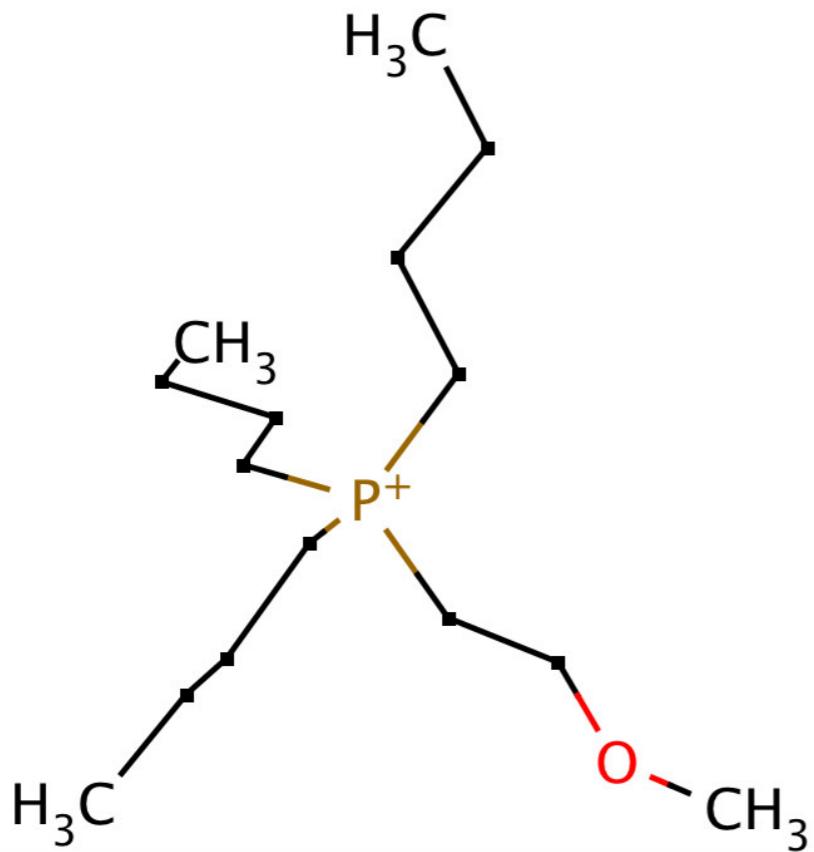
difference in the mobility  $\rightarrow$  charge separation  $\rightarrow$  diffusion potential

## Distribution Potential difference



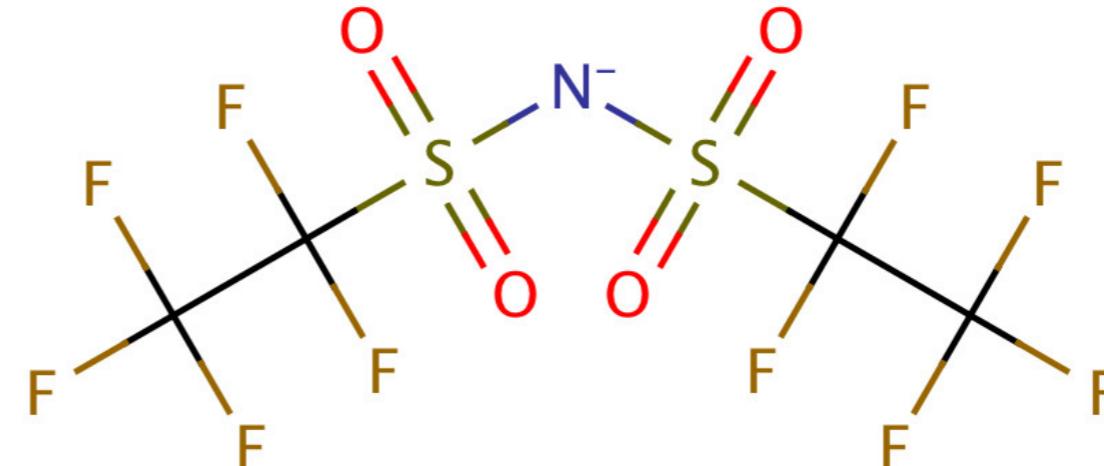
Dissolution of cation and anion to the aqueous phase  
Finite Solubility

# Ionic Liquid



tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium  
[TBMOEP<sup>+</sup>]

Solubility in water = 0.2 mmol dm<sup>-3</sup>



bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide

[C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N-]

Io-li-tec 99%)

BETI:bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide  
IUPAC:  
bis(1,1,2,2,2-pentafluoroethylsulfonyl)azanide

$C^+$ (IL phase)

$\rightleftharpoons$   $C^+$ (W phase)

$A^-$ (IL phase)

$\rightleftharpoons$   $A^-$ (W phase)

$$\tilde{\mu}_{C^+}(IL) = \tilde{\mu}_{C^+}(W)$$

$$\tilde{\mu}_{A^-}(IL) = \tilde{\mu}_{A^-}(W)$$

$$\phi_W - \phi_{IL} = \frac{\overbrace{[\mu_{C^+(IL)}^\Theta - \mu_{C^+(W)}^\Theta]}^{F(-\Delta_{IL}^W \phi_{C^+}^\Theta)} - \overbrace{[\mu_{A^-(IL)}^\Theta - \mu_{A^-(W)}^\Theta]}^{-(-1)F(-\Delta_{IL}^W \phi_{A^-}^\Theta)}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{C^+(W)}a_{A^-(IL)}}{a_{C^+(IL)}a_{A^-(W)}}$$

$$G_i^{IL \rightarrow W, \Theta} = \mu_{i(W)}^\Theta - \mu_{i(IL)}^\Theta, \quad \Delta_{IL}^W \phi_i^\Theta = -\frac{G_i^{IL \rightarrow W, \Theta}}{z_i F}, \quad a_i = \gamma_i c_i$$

$$c_{C^+(IL)} = c_{A^-(IL)}, \quad c_{C^+(W)} = c_{A^-(W)} = S(\text{solubility})$$

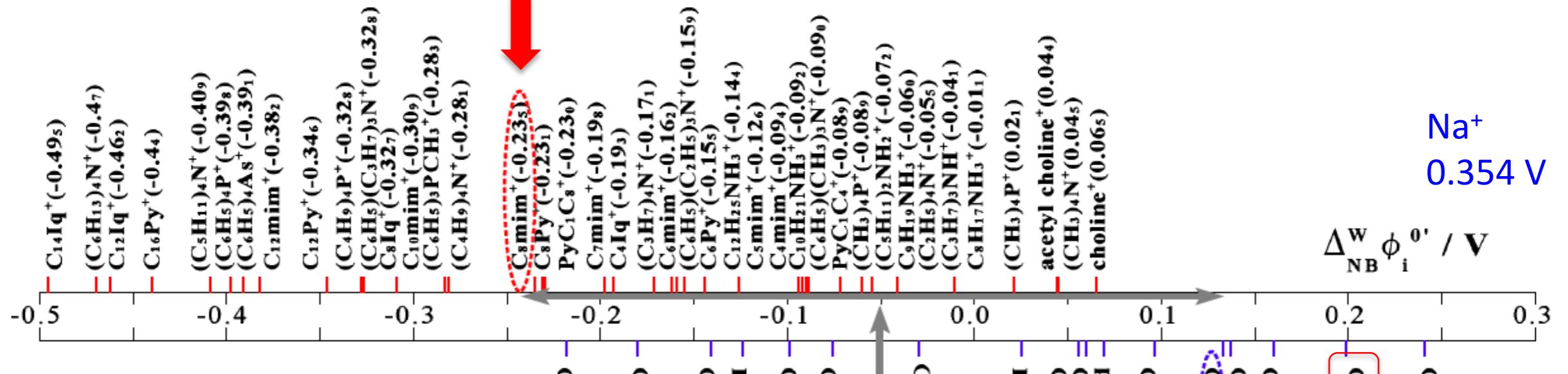
$$\phi_W - \phi_{IL} = \frac{\Delta_{IL}^W \phi_{C^+}^\Theta + \Delta_{IL}^W \phi_{A^-}^\Theta}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{C^+(W)}\gamma_{A^-(IL)}}{\gamma_{C^+(IL)}\gamma_{A^-(W)}}$$

この式を導け

Independent on the concentration of electrolyte in aqueous phase

# NB|W interface

$$\Delta_{\text{IL}}^{\text{W}} \phi_{\text{TBMOP}^+}^\Theta = -0.236 \text{ V}$$



$$\Delta_{\text{IL}}^{\text{W}} \phi_{\text{C}_2\text{C}_2\text{N}^-}^\Theta = 0.199 \text{ V}$$

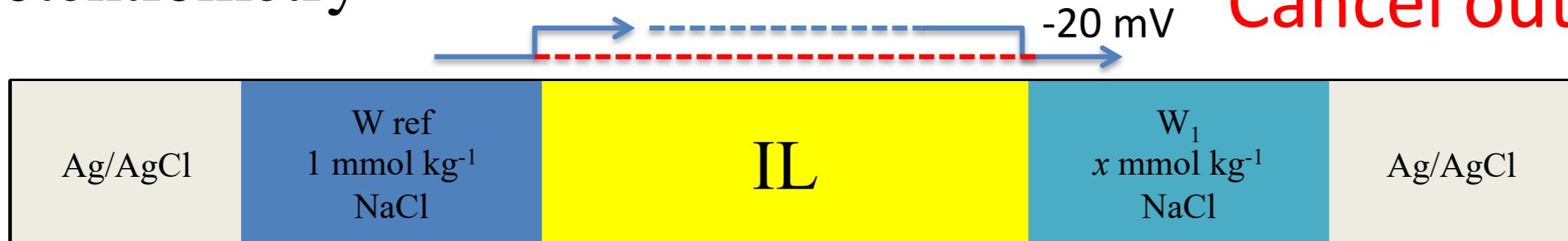
$$\phi_{\text{W}} - \phi_{\text{IL}} = \underbrace{\frac{-0.236 + 0.199}{2}}_{= -0.0185 \text{ V small}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\text{C}^+}(\text{W}) \gamma_{\text{A}^-}(\text{IL})}{\gamma_{\text{C}^+}(\text{IL}) \gamma_{\text{A}^-}(\text{W})}$$

↑符号を含めてこの値を求めよ

# potentiometry

↓ 符号を含めてこの値

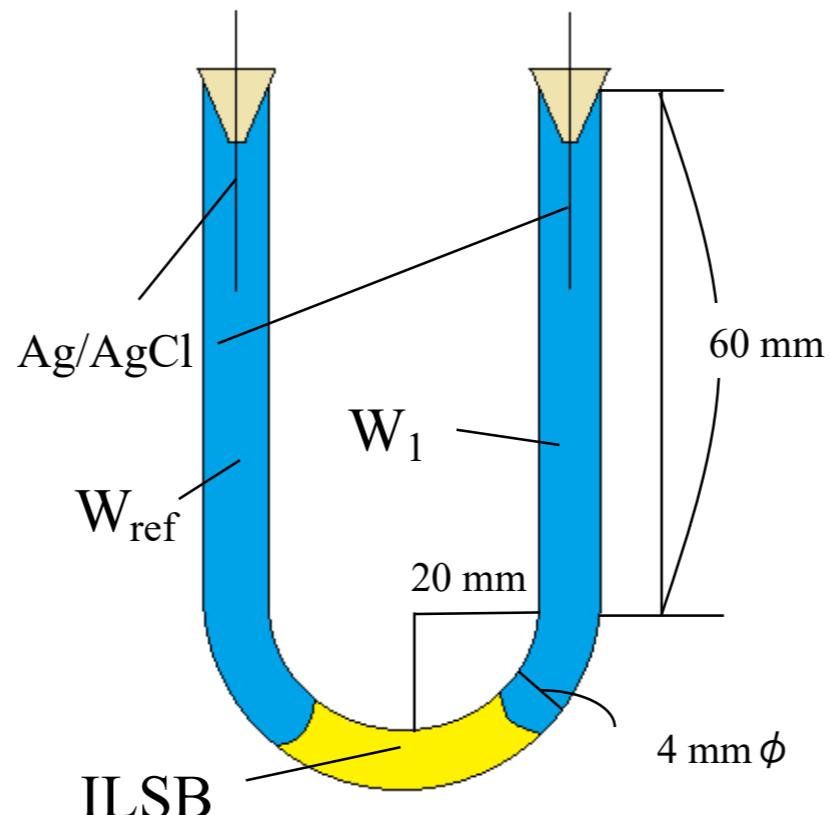
**Cancel out**



(W<sub>1</sub> is 1~1000 mmol kg<sup>-1</sup>NaCl aq. sol.)

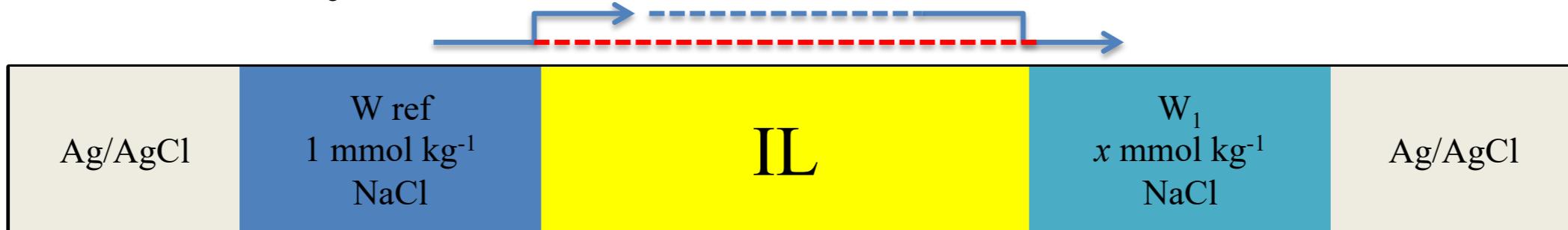
IL1 : [TBMOEP][C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N]

IL2 : [TBMOEP][C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N]  
+  
[TOMA][TFPB]



Measurements were done in the thermostatic  
bath at 25.00±0.02°C

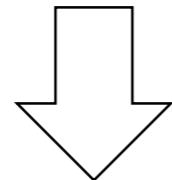
# potentiometry



(W<sub>1</sub> is 1~1000 mmol kg<sup>-1</sup>NaCl aq. sol.)

Nernst response  
Cl<sup>-</sup> ion to Ag/AgCl

$$E = E_{\text{Ag/AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-, W_1} - (E_{\text{Ag/AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-, \text{ref}})$$



activity

$$E + \frac{RT}{F} \ln m_{\text{Cl}^-, W_1} = \frac{RT}{F} \left( \ln \gamma_{\text{Cl}^-, \text{ref}} + \ln m_{\text{Cl}^-, \text{ref}} - \ln \gamma_{\text{Cl}^-, W_1} \right)$$

activity coefficient  
 $a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} m_{\text{Cl}^-}$

$$m_{\text{Cl}^-, W_1} \rightarrow 0 \quad \gamma_{\text{Cl}^-, W_1} = 1$$

Debye-Hückel limiting law

# HCl solution

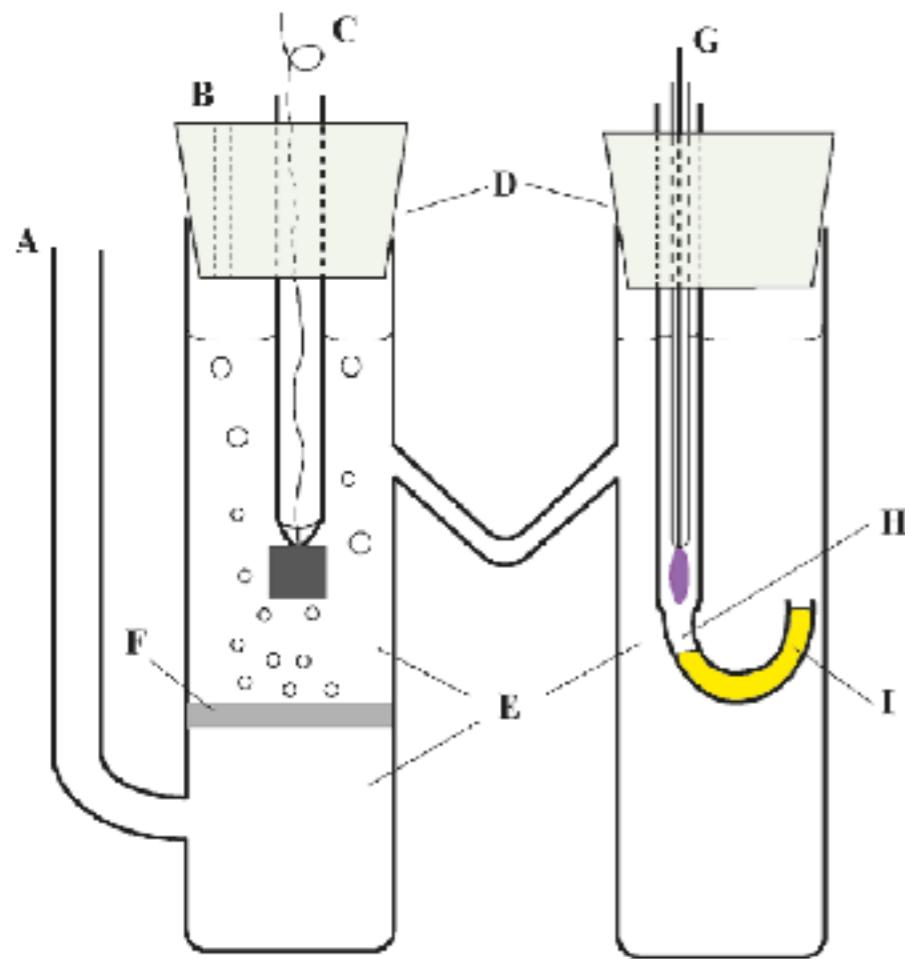


Figure 1. Illustration of cell configuration: (A)  $\text{H}_2$  gas inlet; (B)  $\text{H}_2$  gas outlet; (C) platinum wire connected to platinized platinum plate; (D) silicone rubber stoppers; (E) aqueous HCl solution; (F) coarse glass frit disk; (G)  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  electrode; (H) aqueous HCl solution; (I):ionic liquid.

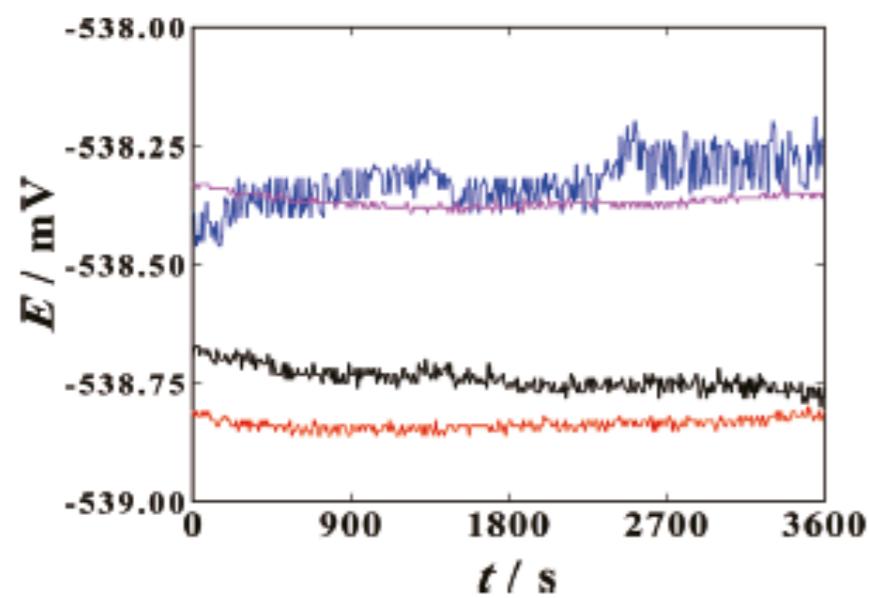


Figure 2. Example of time courses of  $E$  when  $x = 10$  and  $y = 0.5$ , recorded on separate days.

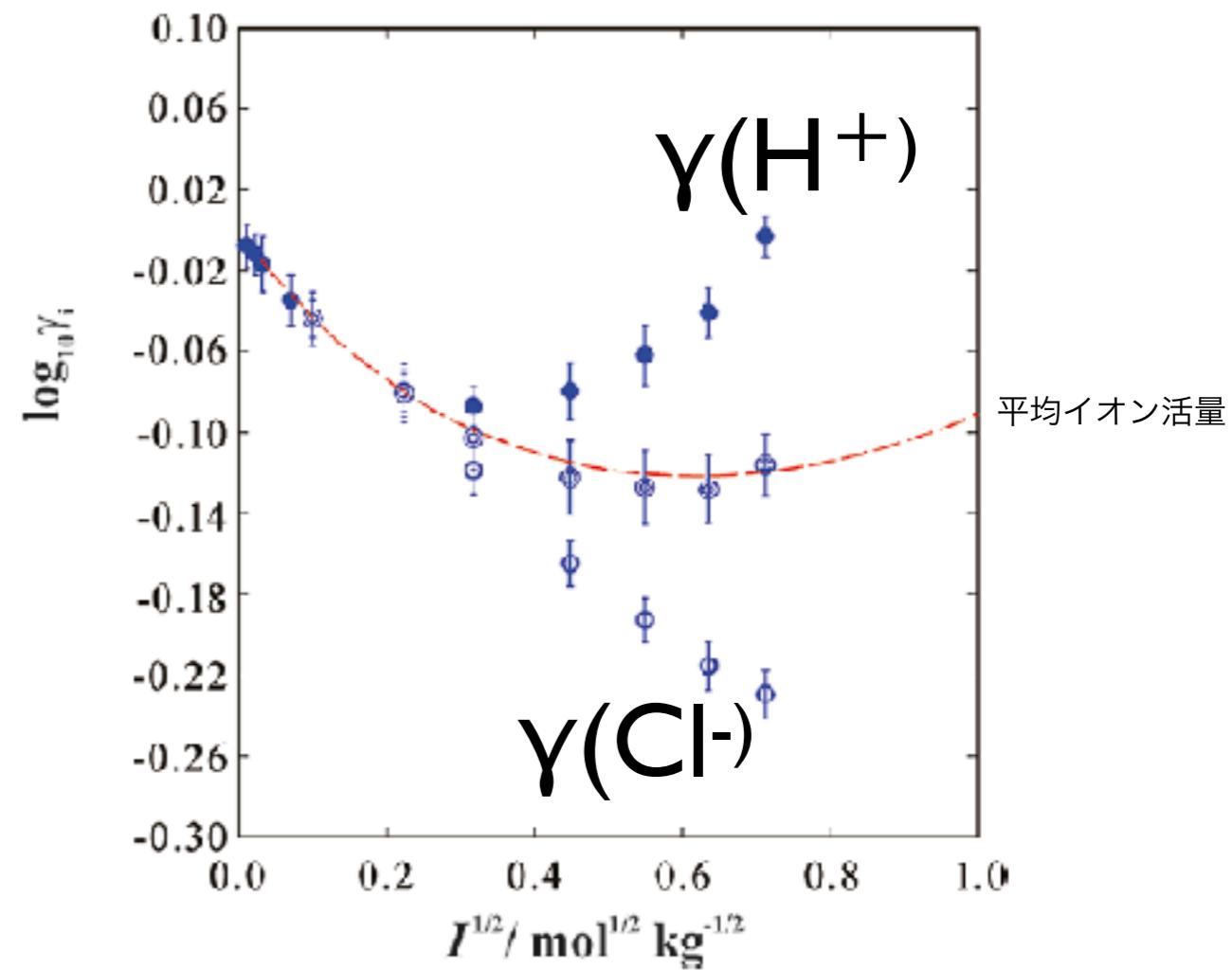
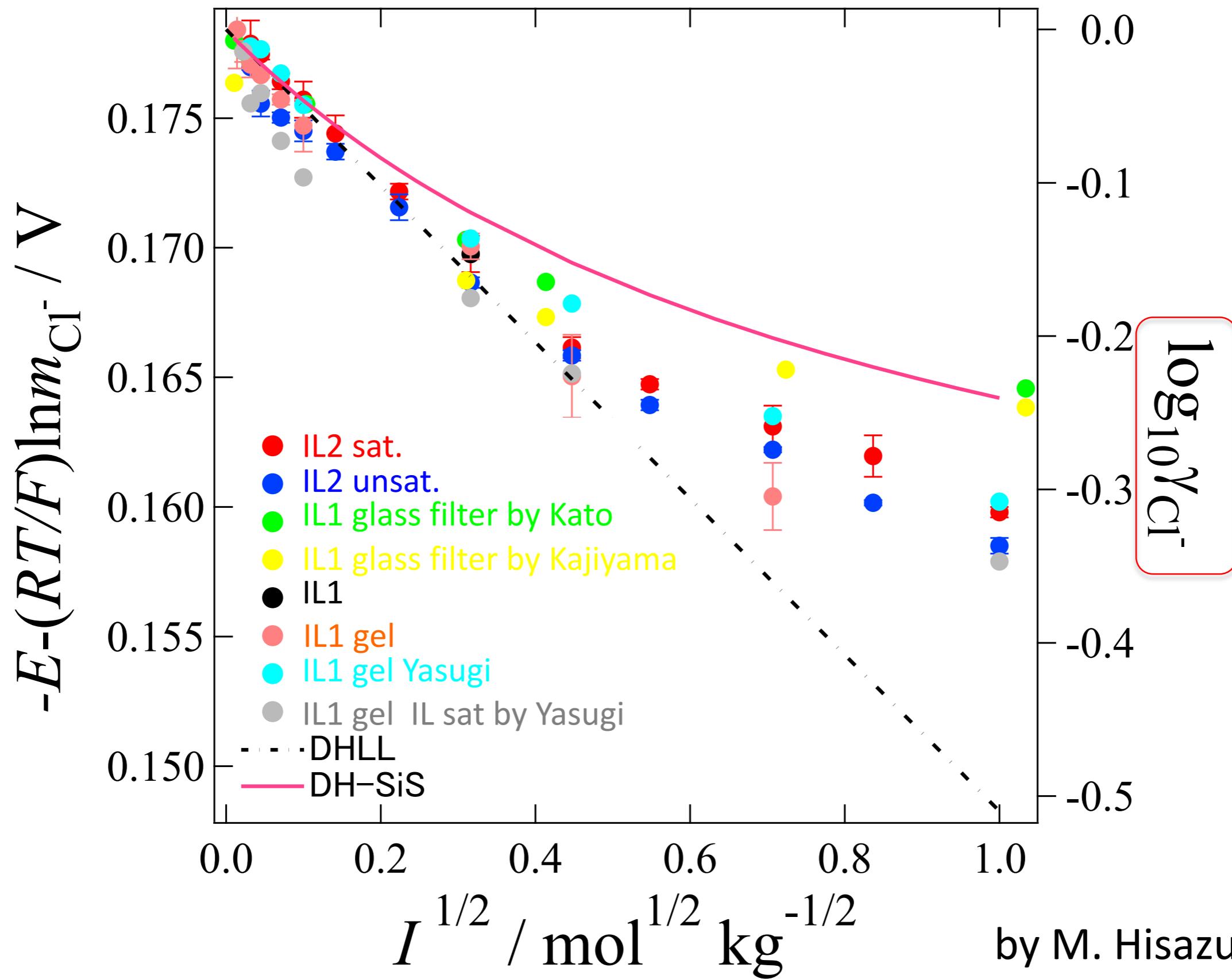


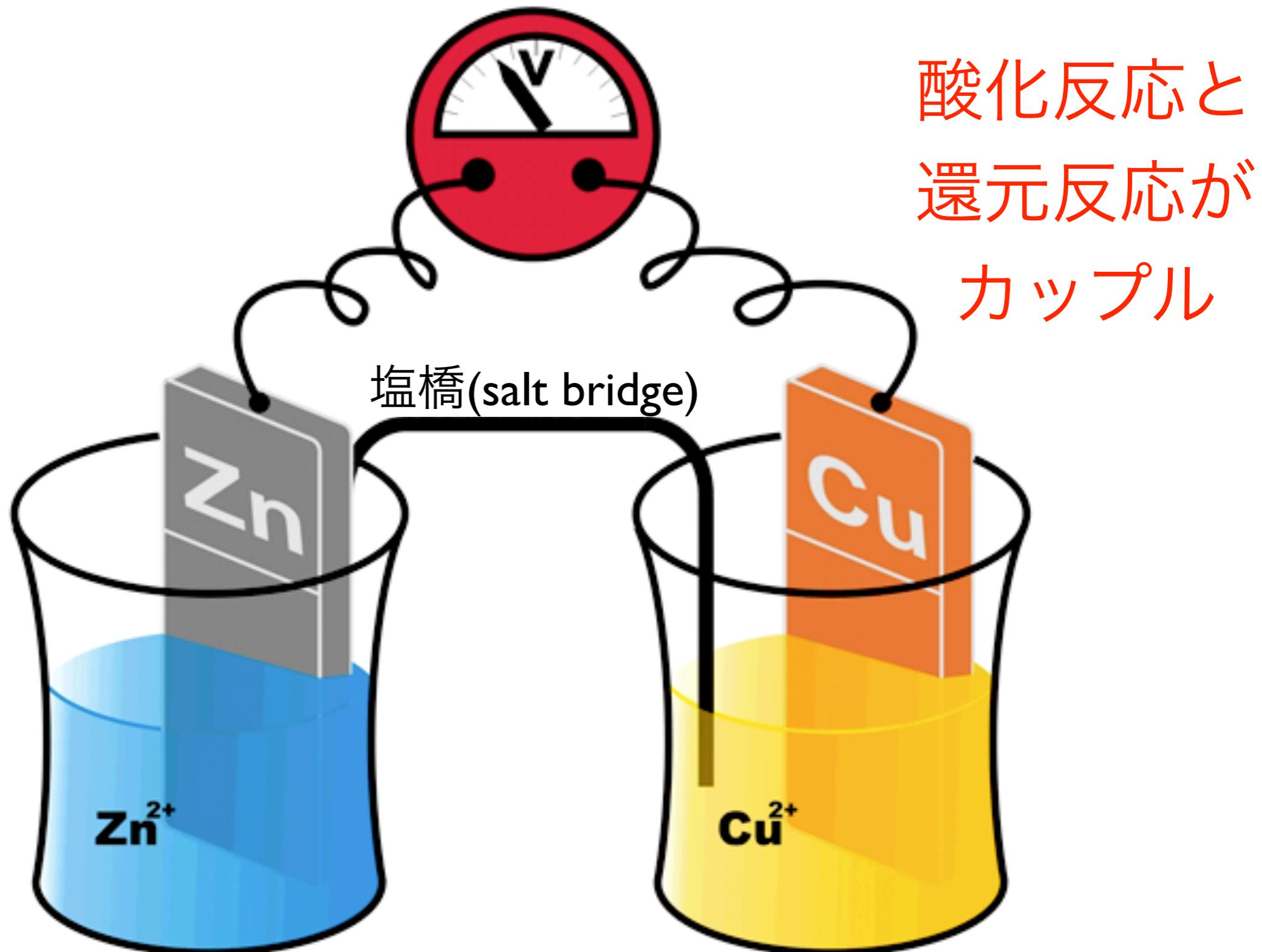
Figure 3. Decadic logarithm values of the single-ion activities of (●)  $\text{H}^+$  and (○)  $\text{Cl}^-$  and the mean activity coefficients (◎) calculated from corresponding single-ion activity coefficients of  $\text{H}^+$  and  $\text{Cl}^-$  at 25 °C. Error bars show 95% confidence intervals for quadruple measurements. (---) Literature values of the mean activity coefficients of HCl experimentally obtained.<sup>16</sup>

# Single ion activity of Cl<sup>-</sup> ion in NaCl aqueous solution

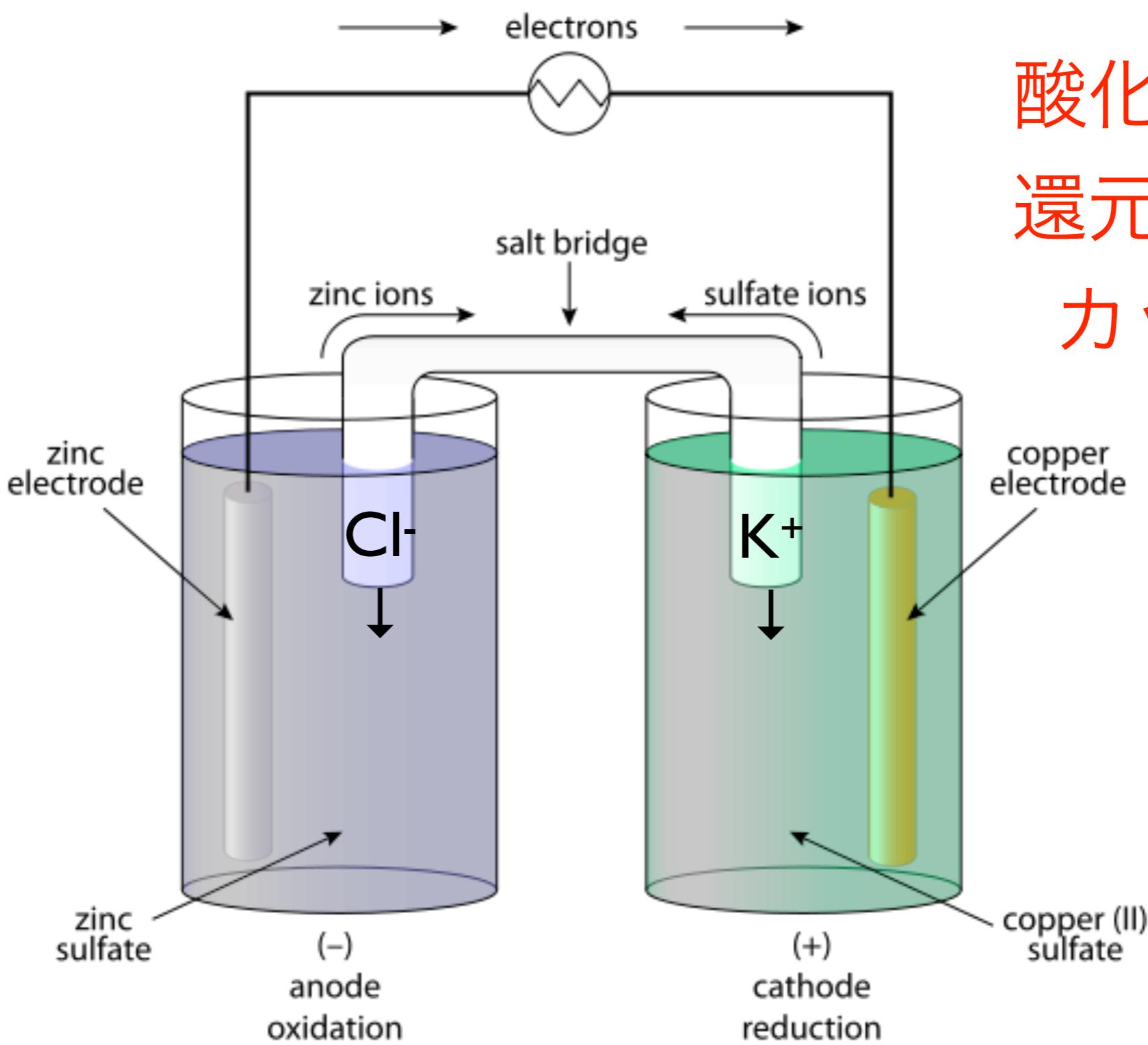


by M. Hisazumi

# 電池：例 ダニエル電池



# 電池：例 ダニエル電池



酸化反応と  
還元反応が  
カップル

# 半電池反応(half-cell reaction)

標準水素電極(SHE)に対して



Zn

$\text{ZnSO}_4$  solution

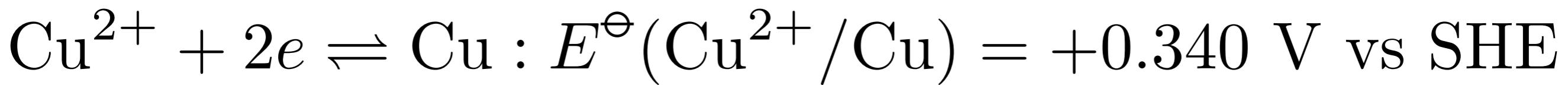


Cu

$\text{CuSO}_4$  solution

# 半電池反応(half-cell reaction)

標準水素電極(SHE)に対して



Zn

ZnSO<sub>4</sub> solution

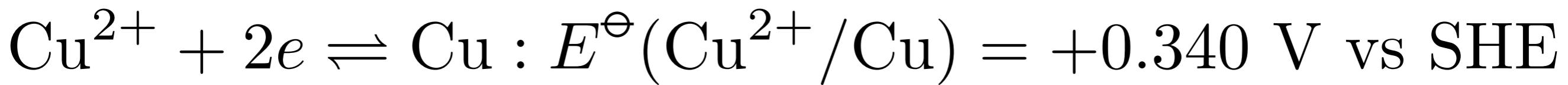
Cu<sup>2+</sup>

Cu

CuSO<sub>4</sub> solution

# 半電池反応(half-cell reaction)

標準水素電極(SHE)に対して

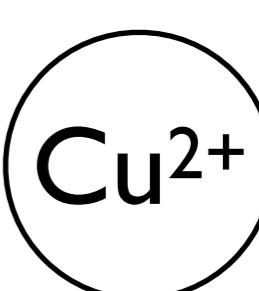


Zn

ZnSO<sub>4</sub> solution

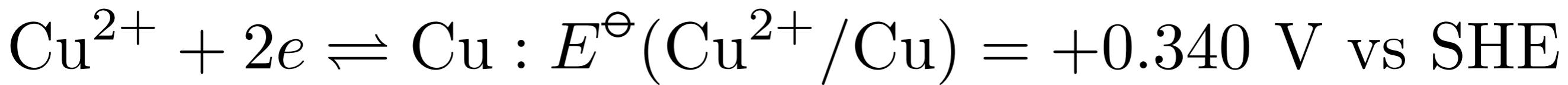
Cu

CuSO<sub>4</sub> solution



# 半電池反応(half-cell reaction)

標準水素電極(SHE)に対して

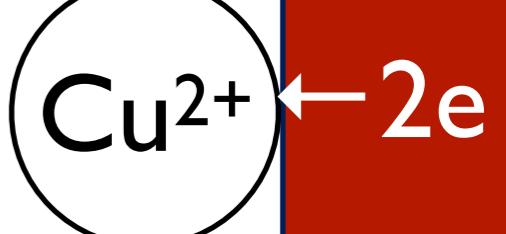


Zn

Cu

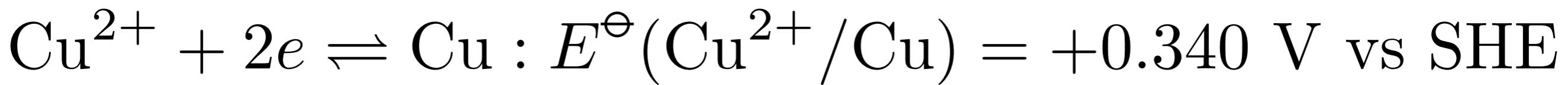
$\text{ZnSO}_4$  solution

$\text{CuSO}_4$  solution



# 半電池反応(half-cell reaction)

標準水素電極(SHE)に対して

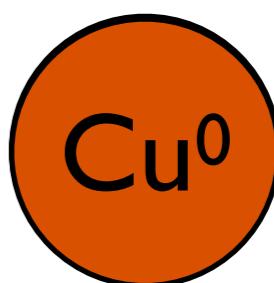


Zn

Cu

$\text{ZnSO}_4$  solution

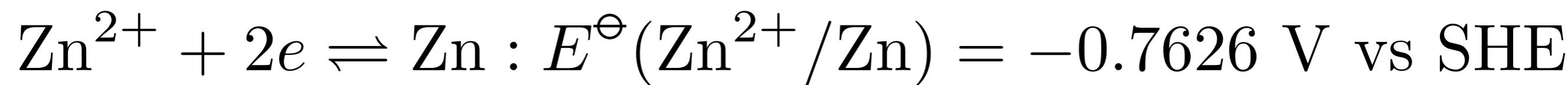
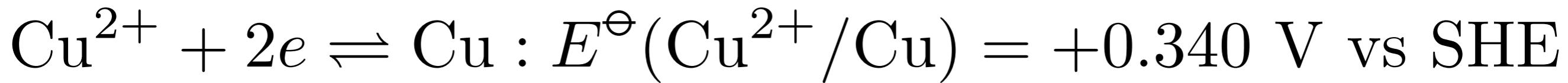
$\text{CuSO}_4$  solution



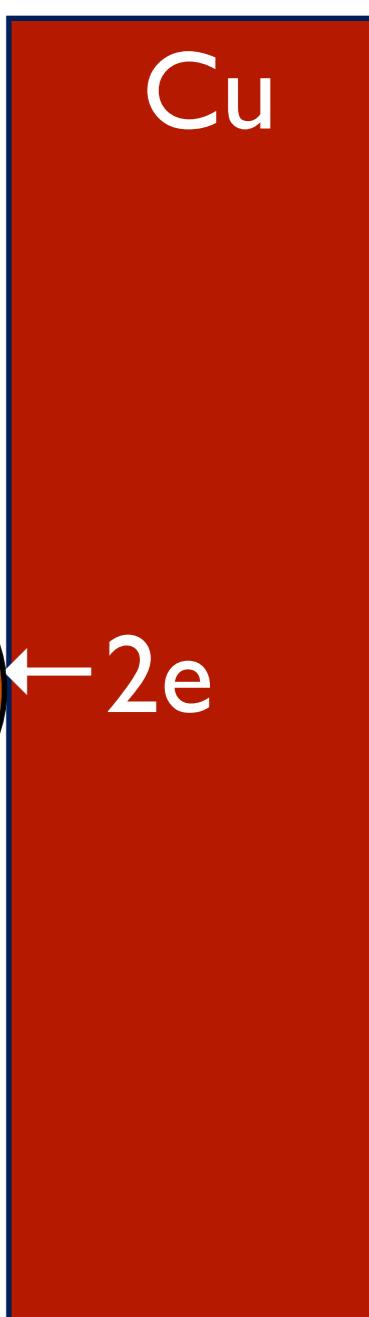
$\leftarrow 2e$

# 半電池反応(half-cell reaction)

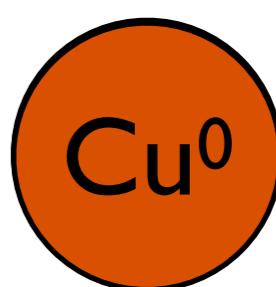
標準水素電極(SHE)に対して



ZnSO<sub>4</sub> solution



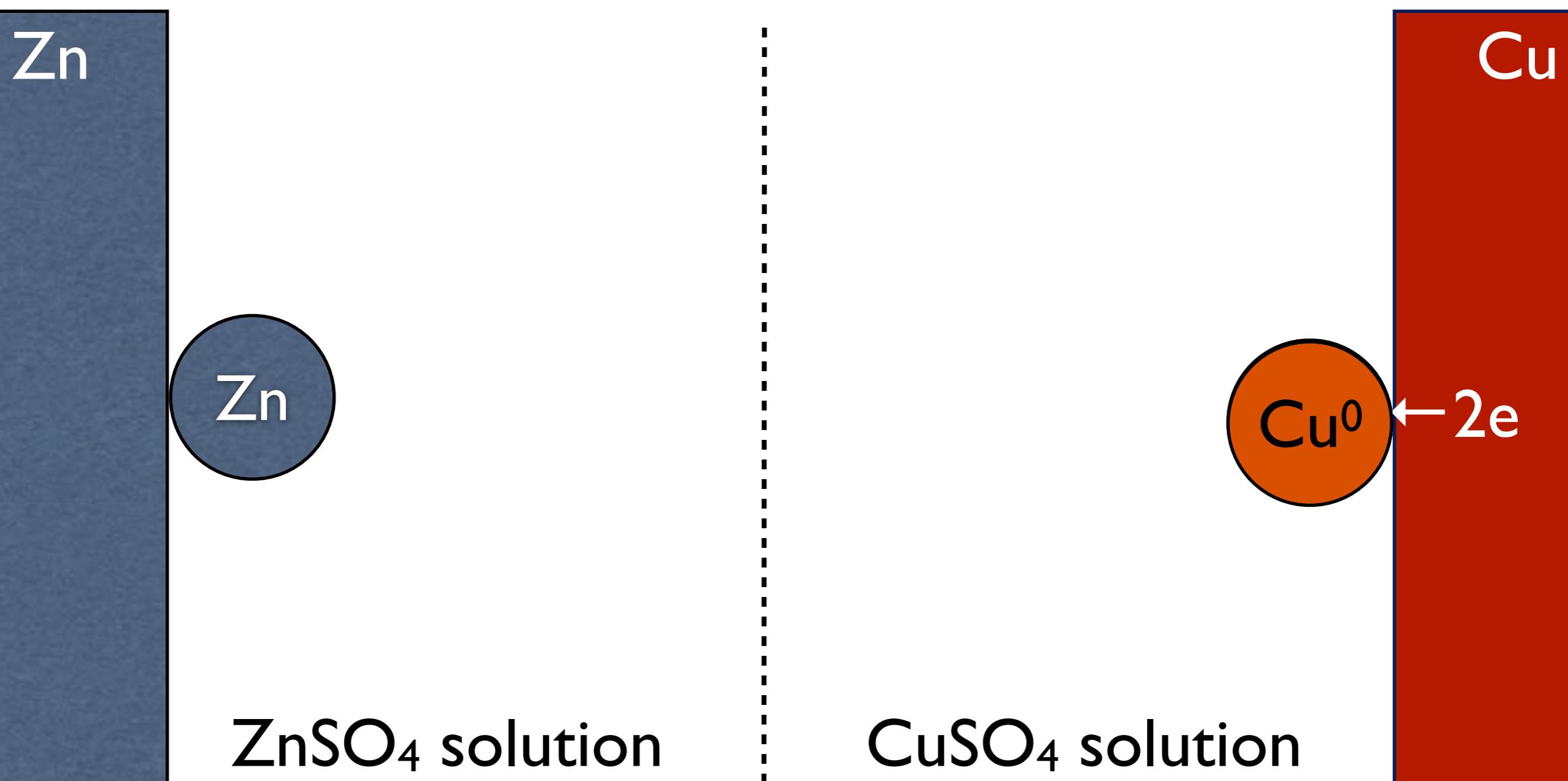
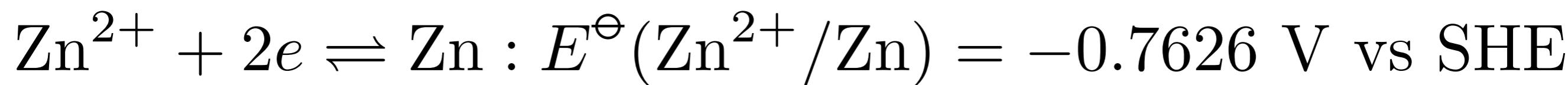
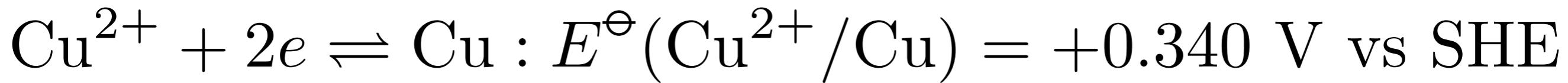
CuSO<sub>4</sub> solution



← 2e

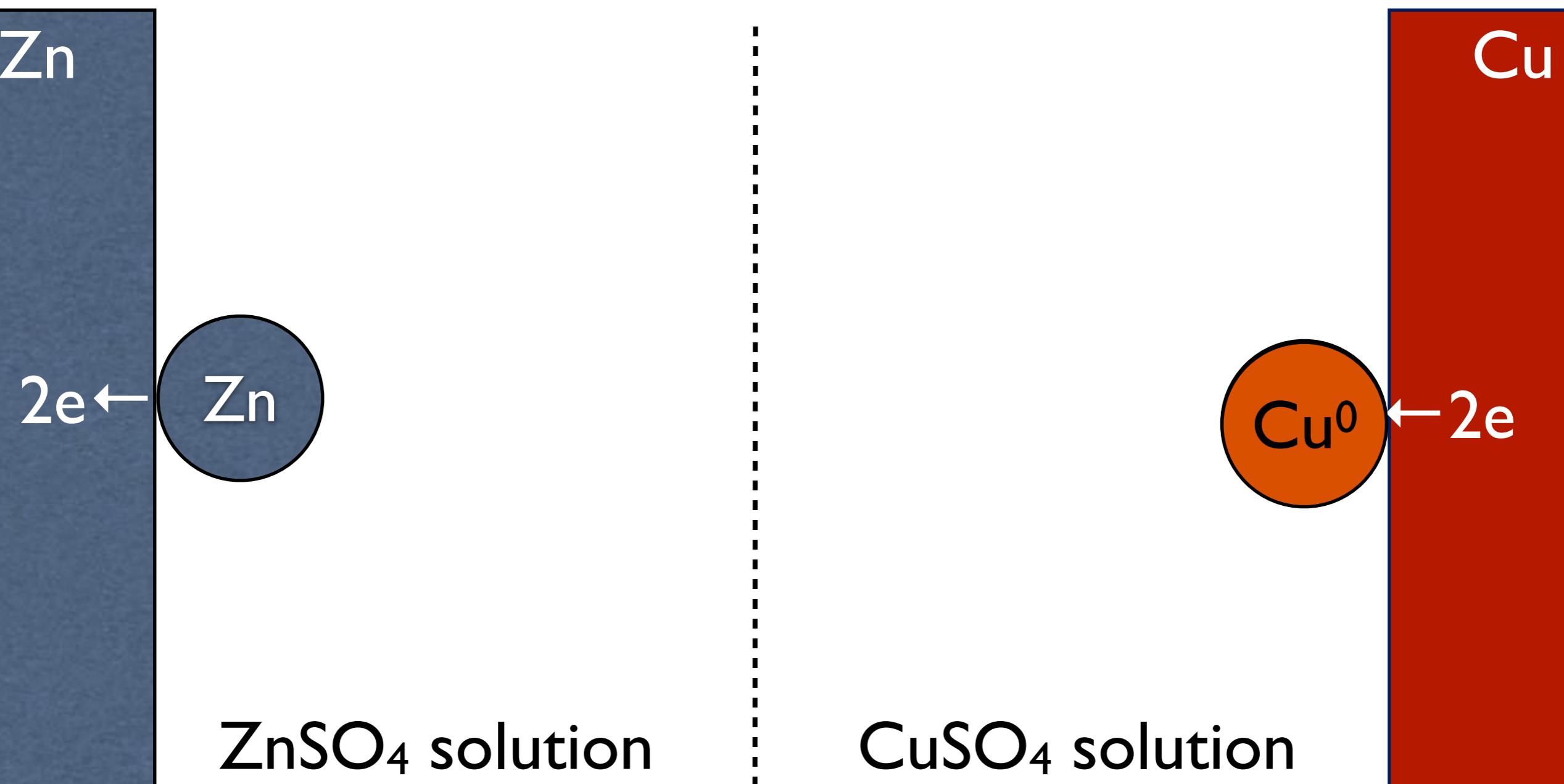
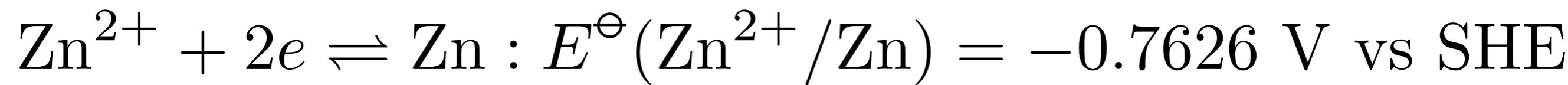
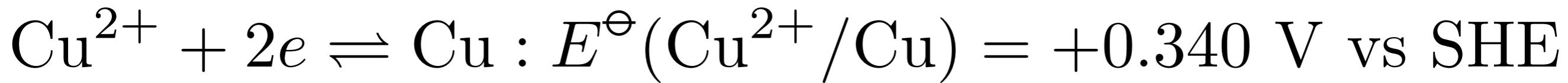
# 半電池反応(half-cell reaction)

標準水素電極(SHE)に対して



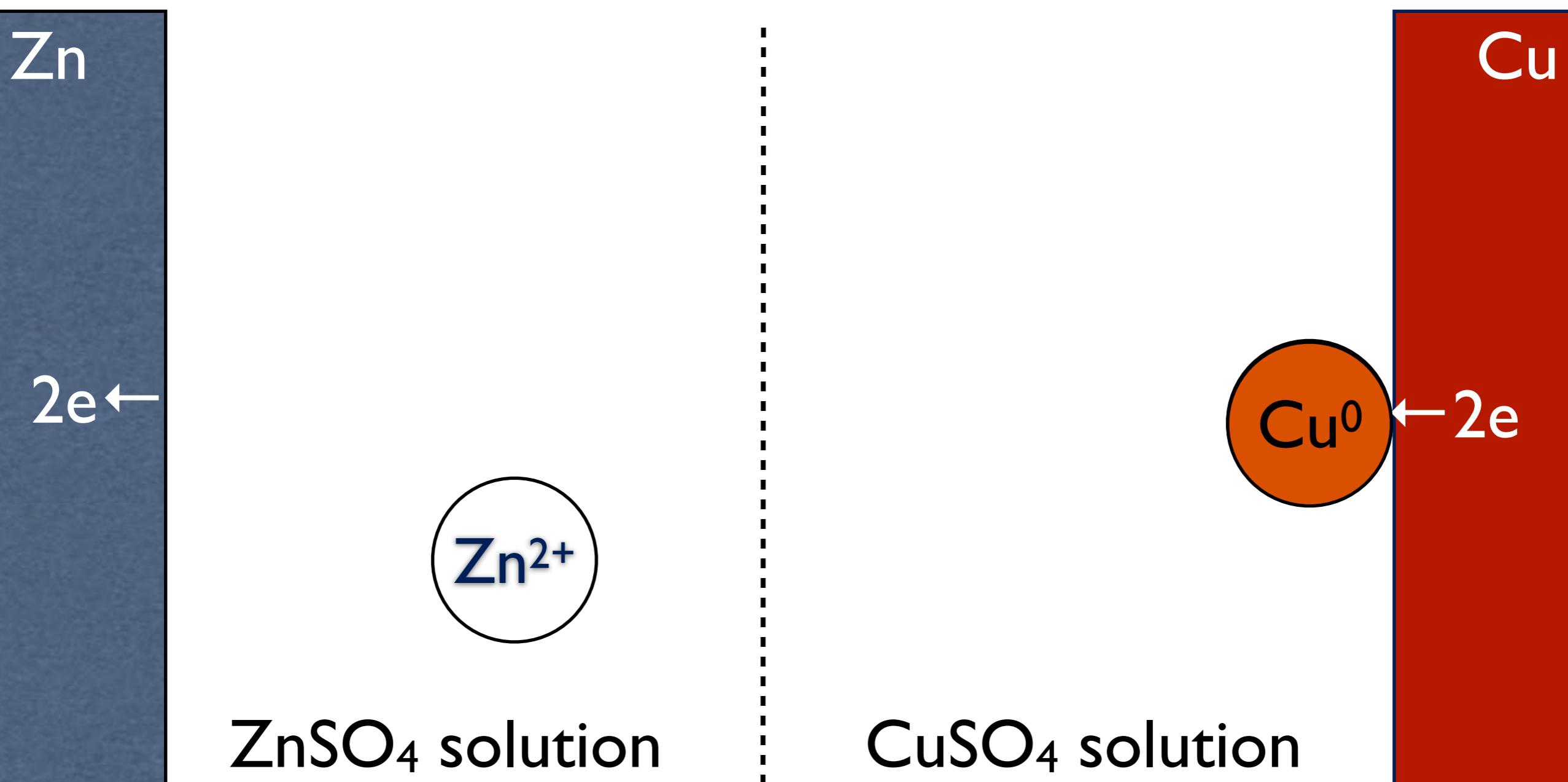
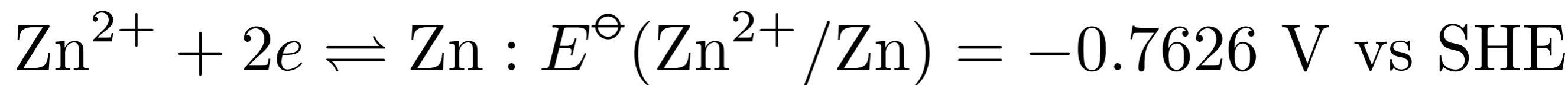
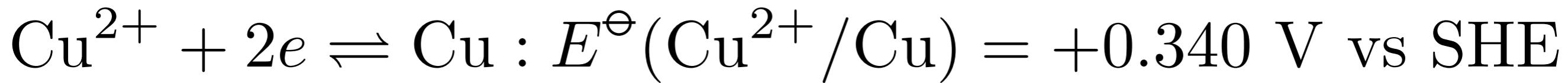
# 半電池反応(half-cell reaction)

標準水素電極(SHE)に対して



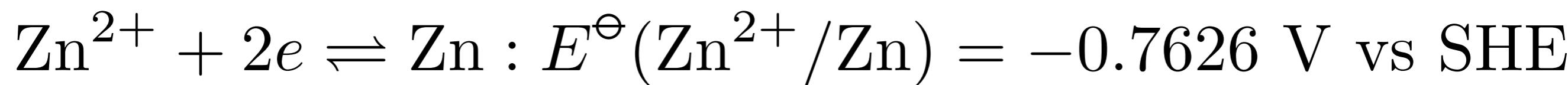
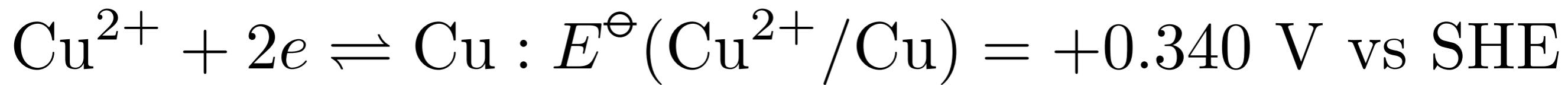
# 半電池反応(half-cell reaction)

標準水素電極(SHE)に対して



# 半電池反応(half-cell reaction)

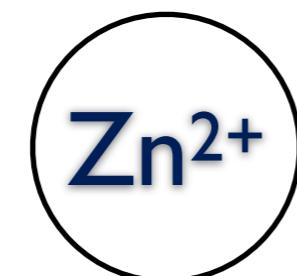
標準水素電極(SHE)に対して



なんでこうなるの？~~(イオン化傾向)~~

Zn

$2e \leftarrow$



$\text{ZnSO}_4$  solution

Cu

$\text{Cu}^0$

$2e \leftarrow$

$\text{CuSO}_4$  solution



# 電気化学ポテンシャルがここで登場

$$\tilde{\mu}_{\text{Ox}^z} + n\tilde{\mu}_{\text{e(M)}^-} = \tilde{\mu}_{\text{Rd}^{z-n}}$$

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Ox}^z}^\ominus + RT \ln a_{\text{Ox}^z} + zF\phi_{\text{Sol}} + n(\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus + RT \underbrace{\ln a_{\text{e(M)}^-} - F\phi_M}_{=1}) \\ = \mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Rd}^{z-n}} + (z-n)F\phi_{\text{Sol}}\end{aligned}$$

$$\phi_M - \phi_{\text{Sol}} = -\frac{\mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Rd}^{z-n}}}{a_{\text{Ox}^z}}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Rd}^{z-n}}}{a_{\text{Ox}^z}}$$

$$E \equiv \phi_M - \phi_{\text{Sol}}, \quad E^\ominus \equiv -\frac{\mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus}{nF}$$

$$\Delta G_{\text{half-cell}}^\ominus \equiv \mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus = -nFE^\ominus$$

# 電気化学ポテンシャルがここで登場

$$\tilde{\mu}_{\text{Ox}^z} + n\tilde{\mu}_{\text{e(M)}^-} = \tilde{\mu}_{\text{Rd}^{z-n}}$$

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Ox}^z}^\ominus + RT \ln a_{\text{Ox}^z} + zF\phi_{\text{Sol}} + n(\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus + RT \underbrace{\ln a_{\text{e(M)}^-}}_{=1} - F\phi_M) \\ = \mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Rd}^{z-n}} + (z-n)F\phi_{\text{Sol}}\end{aligned}$$

$$\phi_M - \phi_{\text{Sol}} = -\frac{\mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Rd}^{z-n}}}{a_{\text{Ox}^z}}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Rd}^{z-n}}}{a_{\text{Ox}^z}}$$

$$E \equiv \phi_M - \phi_{\text{Sol}}, \quad E^\ominus \equiv -\frac{\mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus}{nF}$$

$$\Delta G_{\text{half-cell}}^\ominus \equiv \mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus = -nFE^\ominus$$

# 電気化学ポテンシャルがここで登場

$$\tilde{\mu}_{\text{Ox}^z} + n\tilde{\mu}_{\text{e(M)}^-} = \tilde{\mu}_{\text{Rd}^{z-n}}$$

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Ox}^z}^\ominus + RT \ln a_{\text{Ox}^z} + zF\phi_{\text{Sol}} + n(\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus + RT \underbrace{\ln a_{\text{e(M)}^-}}_{=1} - F\phi_M) \\ = \mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Rd}^{z-n}} + (z-n)F\phi_{\text{Sol}}\end{aligned}$$

$$\phi_M - \phi_{\text{Sol}} = -\frac{\mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Rd}^{z-n}}}{a_{\text{Ox}^z}}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Rd}^{z-n}}}{a_{\text{Ox}^z}}$$

$$E \equiv \phi_M - \phi_{\text{Sol}}, \quad E^\ominus \equiv -\frac{\mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus}{nF}$$

$$\Delta G_{\text{half-cell}}^\ominus \equiv \mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus = -nFE^\ominus$$

# 電気化学ポテンシャルがここで登場

$$\tilde{\mu}_{\text{Ox}^z} + n\tilde{\mu}_{\text{e(M)}^-} = \tilde{\mu}_{\text{Rd}^{z-n}}$$

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Ox}^z}^\ominus + RT \ln a_{\text{Ox}^z} + zF\phi_{\text{Sol}} + n(\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus + RT \underbrace{\ln a_{\text{e(M)}^-}}_{=1} - F\phi_M) \\ = \mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Rd}^{z-n}} + (z-n)F\phi_{\text{Sol}}\end{aligned}$$

$$\phi_M - \phi_{\text{Sol}} = -\frac{\mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Rd}^{z-n}}}{a_{\text{Ox}^z}}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Rd}^{z-n}}}{a_{\text{Ox}^z}}$$

$$E \equiv \phi_M - \phi_{\text{Sol}}, \quad E^\ominus \equiv -\frac{\mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus}{nF}$$

$$\Delta G_{\text{half-cell}}^\ominus \equiv \mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus = -nFE^\ominus$$

# 電気化学ポテンシャルがここで登場

$$\tilde{\mu}_{\text{Ox}^z} + n\tilde{\mu}_{\text{e(M)}^-} = \tilde{\mu}_{\text{Rd}^{z-n}}$$

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Ox}^z}^\ominus + RT \ln a_{\text{Ox}^z} + zF\phi_{\text{Sol}} + n(\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus + RT \underbrace{\ln a_{\text{e(M)}^-}}_{=1} - F\phi_M) \\ = \mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Rd}^{z-n}} + (z-n)F\phi_{\text{Sol}}\end{aligned}$$

$$\phi_M - \phi_{\text{Sol}} = -\frac{\mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Rd}^{z-n}}}{a_{\text{Ox}^z}}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Rd}^{z-n}}}{a_{\text{Ox}^z}}$$

$$E \equiv \phi_M - \phi_{\text{Sol}}, \quad E^\ominus \equiv -\frac{\mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus}{nF}$$

$$\Delta G_{\text{half-cell}}^\ominus \equiv \mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus = -nFE^\ominus$$

# 電気化学ポテンシャルがここで登場

$$\tilde{\mu}_{\text{Ox}^z} + n\tilde{\mu}_{\text{e(M)}^-} = \tilde{\mu}_{\text{Rd}^{z-n}}$$

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Ox}^z}^\ominus + RT \ln a_{\text{Ox}^z} + zF\phi_{\text{Sol}} + n(\underbrace{\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus + RT \ln a_{\text{e(M)}^-}}_{=1} - F\phi_M) \\ = \mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Rd}^{z-n}} + (z-n)F\phi_{\text{Sol}}\end{aligned}$$

$$\phi_M - \phi_{\text{Sol}} = -\frac{\mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Rd}^{z-n}}}{a_{\text{Ox}^z}}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Rd}^{z-n}}}{a_{\text{Ox}^z}}$$

## 半電池反応(half-cell reaction)に対するNernst (ネルンスト) 式

$$E \equiv \phi_M - \phi_{\text{Sol}}, \quad E^\ominus \equiv -\frac{\mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus}{nF}$$

$$\Delta G_{\text{half-cell}}^\ominus \equiv \mu_{\text{Rd}^{z-n}}^\ominus - \mu_{\text{Ox}^z}^\ominus - n\mu_{\text{e(M)}^-}^\ominus = -nFE^\ominus$$

# 半電池反応(half-cell reaction)に対するNernst (ネルンスト) 式

$$\tilde{\mu}_{\text{Zn}^{2+}} + 2\tilde{\mu}_{\text{e}(\text{Zn})^-} = \tilde{\mu}_{\text{Zn}}$$

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Zn}^{2+}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} + 2F\phi_{\text{Sol}} + 2(\mu_{\text{e}(\text{Zn})^-}^\ominus - F\phi_{\text{Zn}}) \\ = \mu_{\text{Zn}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Zn}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_{\text{Zn}} - \phi_{\text{Sol}} &= E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \\ &= E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (*)\end{aligned}$$

$$E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \equiv -\frac{\mu_{\text{Zn}}^\ominus - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\ominus - 2\mu_{\text{e}(\text{Zn})^-}^\ominus}{2F}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{half-cell}}^\ominus(\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}) &\equiv \mu_{\text{Zn}}^\ominus - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\ominus - 2\mu_{\text{e}(\text{Zn})^-}^\ominus \\ &= -2FE^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -2 \times 96485 \times (-0.7626) = 147.2 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

# 半電池反応(half-cell reaction)に対するNernst (ネルンスト) 式

$$\tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}} + 2\tilde{\mu}_{e(\text{Cu})^-} = \tilde{\mu}_{\text{Cu}}$$

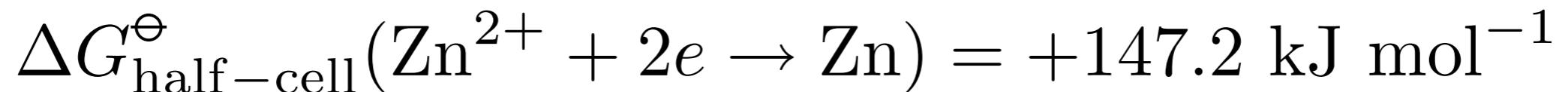
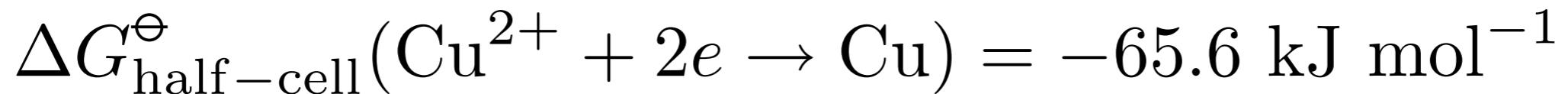
$$\begin{aligned}\mu_{\text{Cu}^{2+}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}} + 2F\phi_{\text{Sol}} + 2(\mu_{e(\text{Cu})^-}^\ominus - F\phi_{\text{Cu}}) \\ = \mu_{\text{Cu}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Cu}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Sol}} &= E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \\ &= E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (**)\end{aligned}$$

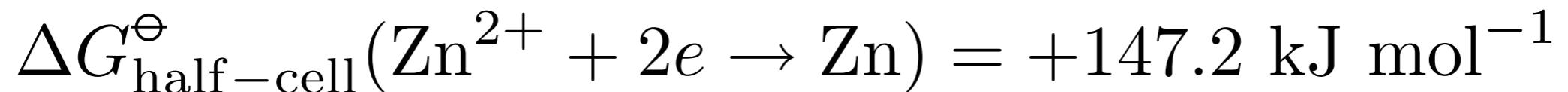
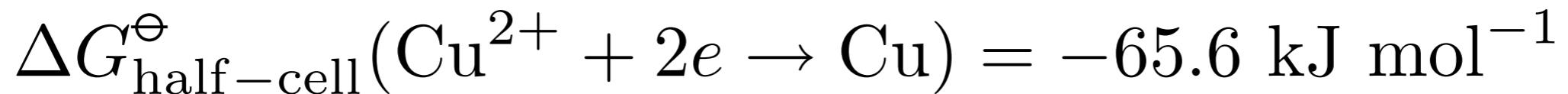
$$E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \equiv -\frac{\mu_{\text{Cu}}^\ominus - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\ominus - 2\mu_{e(\text{Cu})^-}^\ominus}{2F}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{half-cell}}^\ominus(\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}) &\equiv \mu_{\text{Cu}}^\ominus - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\ominus - 2\mu_{e(\text{Cu})^-}^\ominus \\ &= -2FE^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = -2 \times 96485 \times 0.340 = -65.6 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

イオン化傾向が大きいすなわち,  
金属からイオンになるのは,  
どっちの金属？



イオン化傾向が大きいすなわち,  
金属からイオンになるのは,  
どっちの金属？



答え：Zn

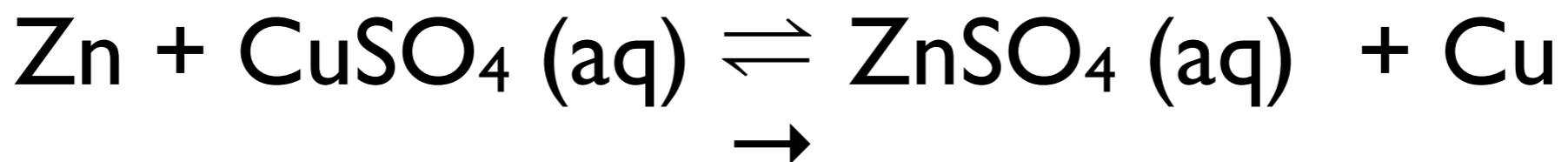
イオン化傾向が大きいすなわち,  
金属からイオンになるのは,  
どっちの金属？

$$\Delta G_{\text{half-cell}}^\ominus(\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}) = -65.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{half-cell}}^\ominus(\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}) = +147.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

答え：Zn

全電池反応



# 全電池反応(cell reaction)に対するNernst (ネルンスト) 式

$$\phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}} = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{\rho_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Zn}}} \right)$$

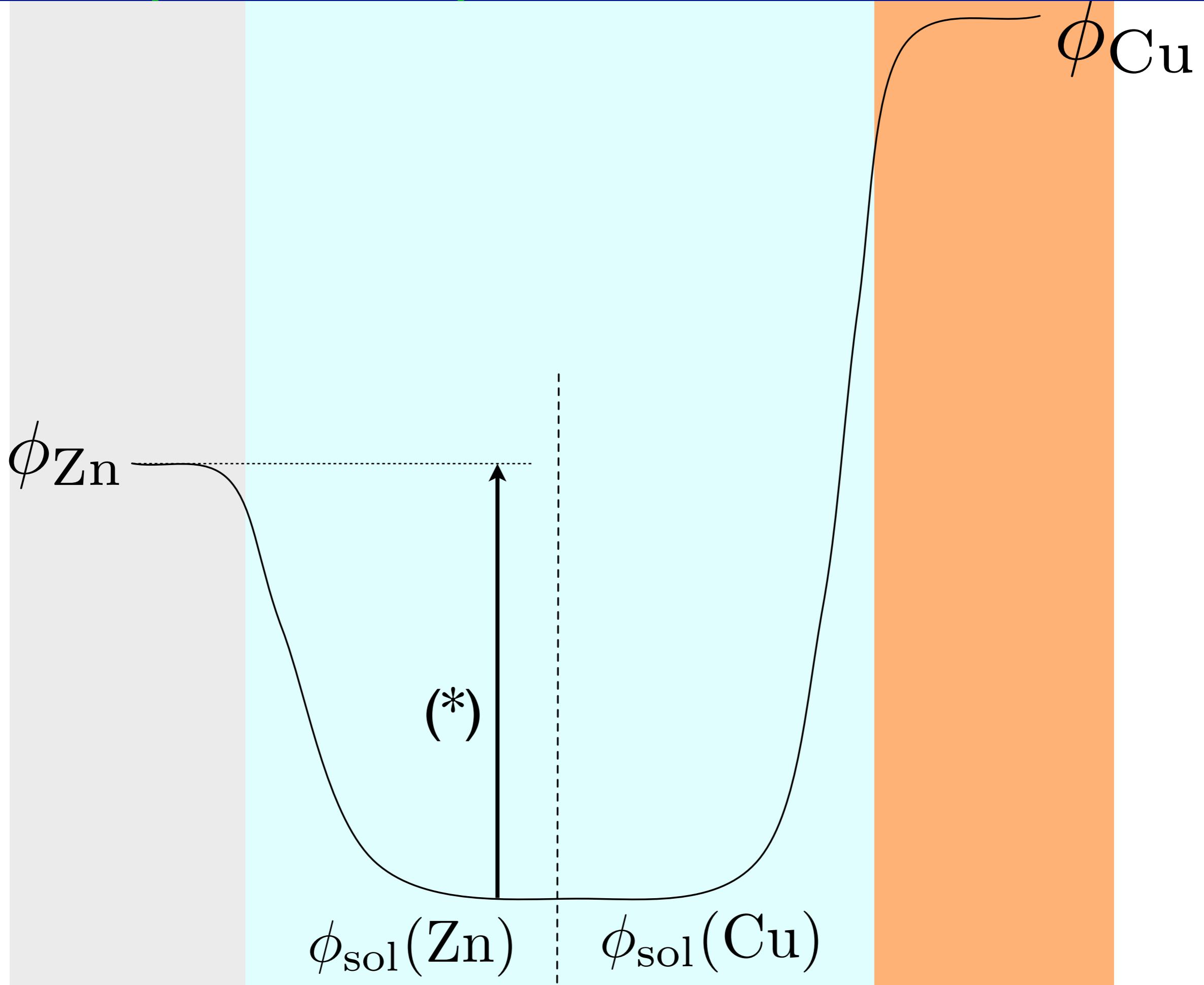
$\phi_{\text{Zn}}$

$\phi_{\text{sol}}(\text{Zn})$

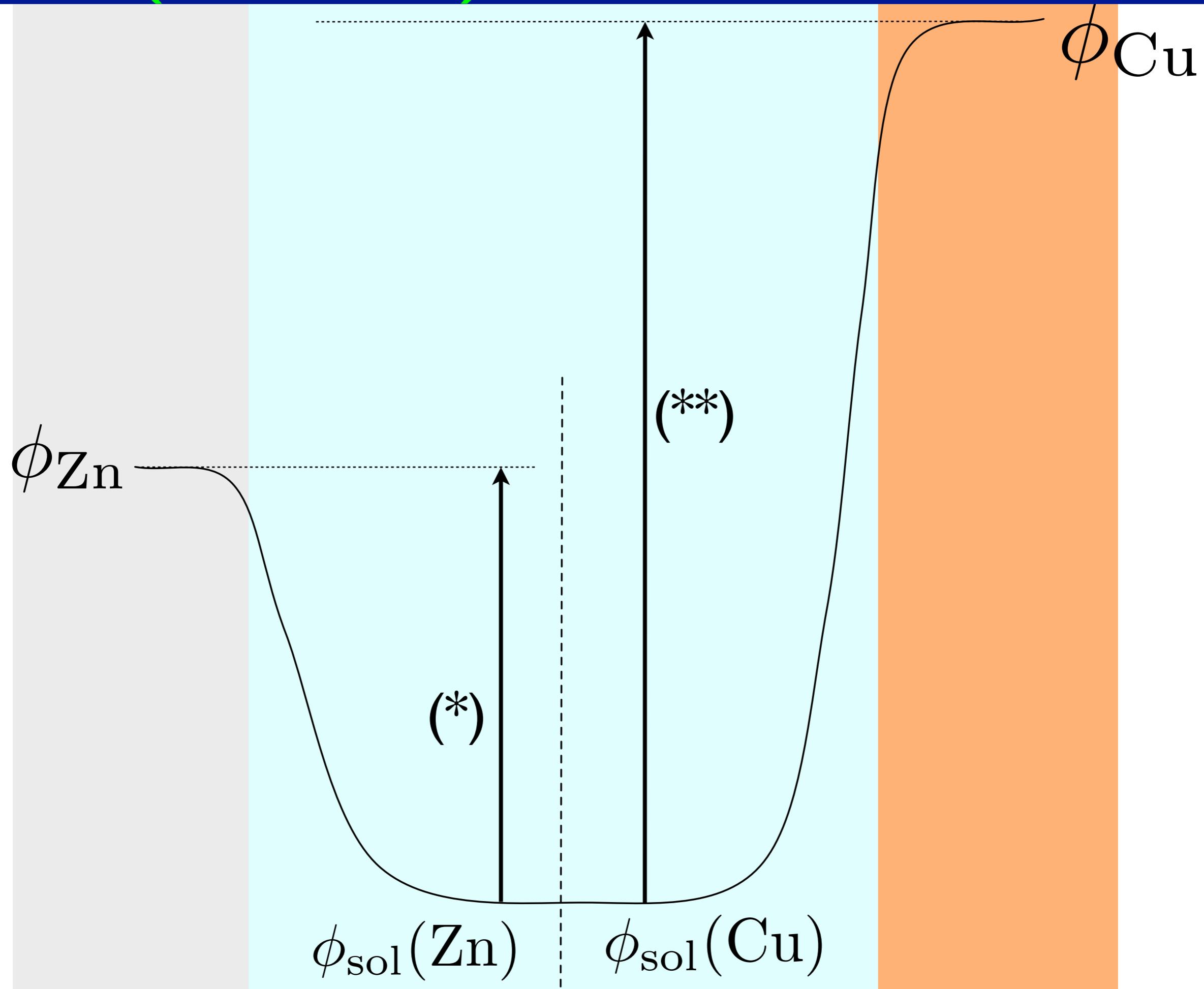
$\phi_{\text{sol}}(\text{Cu})$

$\phi_{\text{Cu}}$

# 全電池反応(cell reaction)に対するNernst (ネルンスト) 式

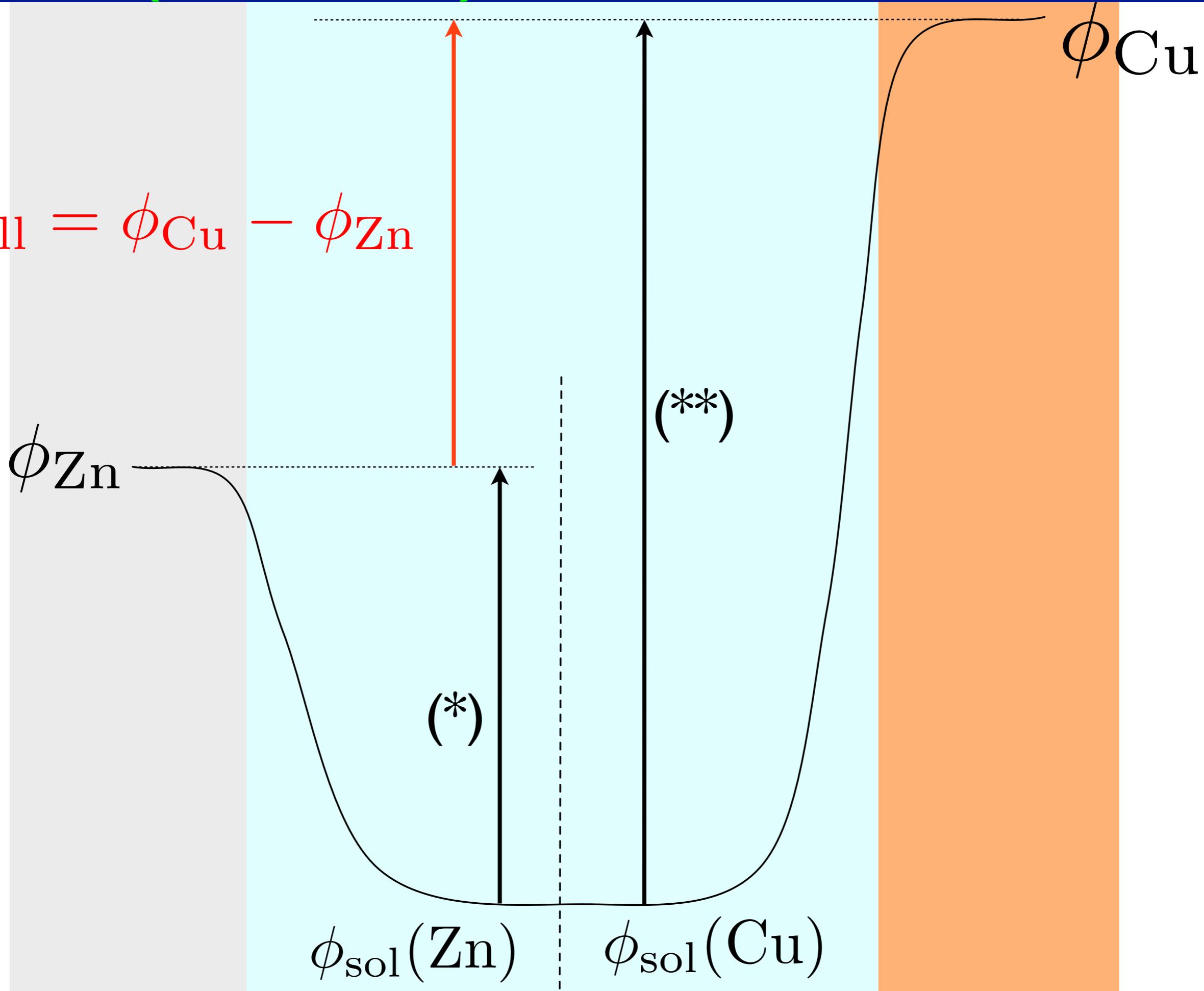


# 全電池反応(cell reaction)に対するNernst (ネルンスト) 式



# 全電池反応(cell reaction)に対するNernst (ネルンスト) 式

$$E_{\text{cell}} = \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}}$$



# 全電池反応(cell reaction)に対するNernst (ネルンスト) 式

$$E_{\text{cell}} = \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}} \\ = [\phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Sol}}(\text{Zn})] - [\phi_{\text{Zn}} - \phi_{\text{Sol}}(\text{Cu})]$$

$$\phi_{\text{Sol}}(\text{Zn}) \simeq \phi_{\text{Sol}}(\text{Cu})$$

$$E_{\text{cell}} = [E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}] - [E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}] \\ = E_{\text{cell}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$E_{\text{cell}}^\ominus = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0.340 - (-0.7626) = 1.10 \text{ V}$$

# 全電池反応(cell reaction)に対するNernst (ネルンスト) 式

$$E_{\text{cell}} = \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}} \\ = [\phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Sol}}(\text{Zn})] - [\phi_{\text{Zn}} - \phi_{\text{Sol}}(\text{Cu})]$$

$$\phi_{\text{Sol}}(\text{Zn}) \simeq \phi_{\text{Sol}}(\text{Cu})$$

$$E_{\text{cell}} = [E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}] - [E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}] \\ = \boxed{E_{\text{cell}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}}$$

$$E_{\text{cell}}^\ominus = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0.340 - (-0.7626) = 1.10 \text{ V}$$

# 全電池反応(cell reaction)に対するNernst (ネルンスト) 式

$$E_{\text{cell}} = \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}} \\ = [\phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Sol}}(\text{Zn})] - [\phi_{\text{Zn}} - \phi_{\text{Sol}}(\text{Cu})]$$

$$\phi_{\text{Sol}}(\text{Zn}) \simeq \phi_{\text{Sol}}(\text{Cu})$$

$$E_{\text{cell}} = [E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}] - [E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}] \\ = \boxed{E_{\text{cell}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}}$$

$$E_{\text{cell}}^\ominus = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0.340 - (-0.7626) = 1.10 \text{ V}$$

# 全電池反応(cell reaction)に対するNernst (ネルンスト) 式

$$E_{\text{cell}} = \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}} \\ = [\phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Sol}}(\text{Zn})] - [\phi_{\text{Zn}} - \phi_{\text{Sol}}(\text{Cu})]$$

$$\phi_{\text{Sol}}(\text{Zn}) \simeq \phi_{\text{Sol}}(\text{Cu})$$

$$E_{\text{cell}} = [E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}] - [E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}] \\ = \boxed{E_{\text{cell}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}}$$

$$\boxed{E_{\text{cell}}^\ominus = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0.340 - (-0.7626) = 1.10 \text{ V}}$$

電池(ダニエル) : Zn | ZnSO<sub>4</sub>(aq) || CuSO<sub>4</sub>(aq) | Cu

# 全電池反応(cell reaction)に対するNernst (ネルンスト) 式

$$E_{\text{cell}} = \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}} \\ = [\phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Sol}}(\text{Zn})] - [\phi_{\text{Zn}} - \phi_{\text{Sol}}(\text{Cu})]$$

$$\phi_{\text{Sol}}(\text{Zn}) \simeq \phi_{\text{Sol}}(\text{Cu})$$

$$E_{\text{cell}} = [E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}] - [E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}] \\ = \boxed{E_{\text{cell}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}}$$

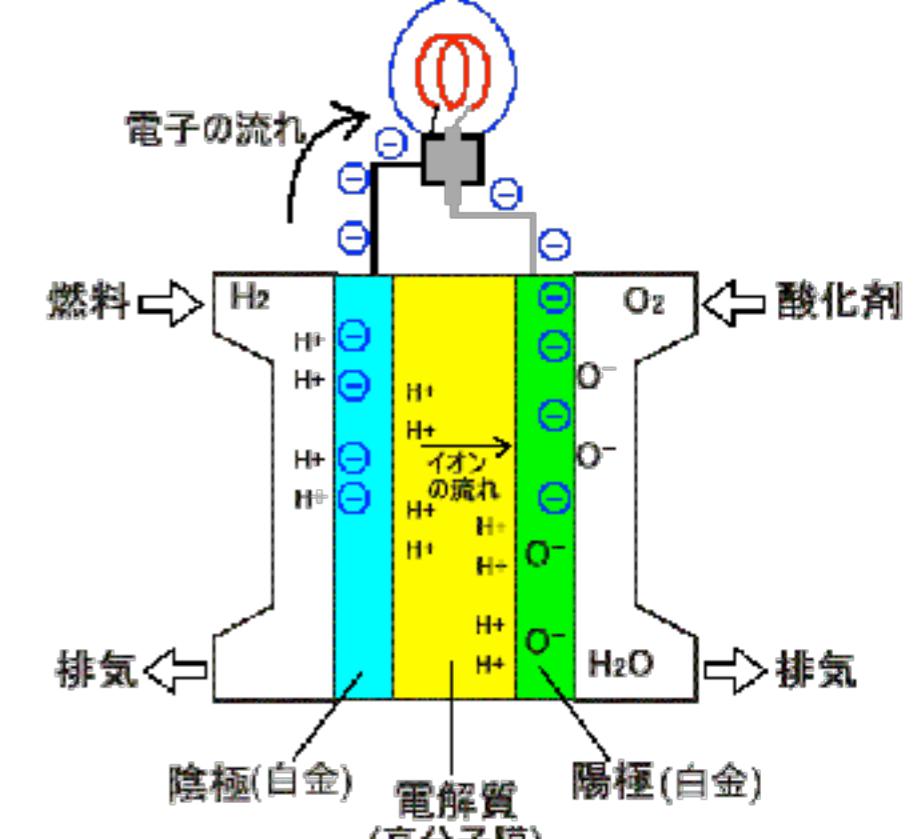
$$\boxed{E_{\text{cell}}^\ominus = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0.340 - (-0.7626) = 1.10 \text{ V}}$$

電池(ダニエル) : Zn | ZnSO<sub>4</sub>(aq) || CuSO<sub>4</sub>(aq) | Cu

全電池反応 : Zn + CuSO<sub>4</sub> (aq) ⇌ ZnSO<sub>4</sub> (aq) + Cu  
→

# いろんな電池

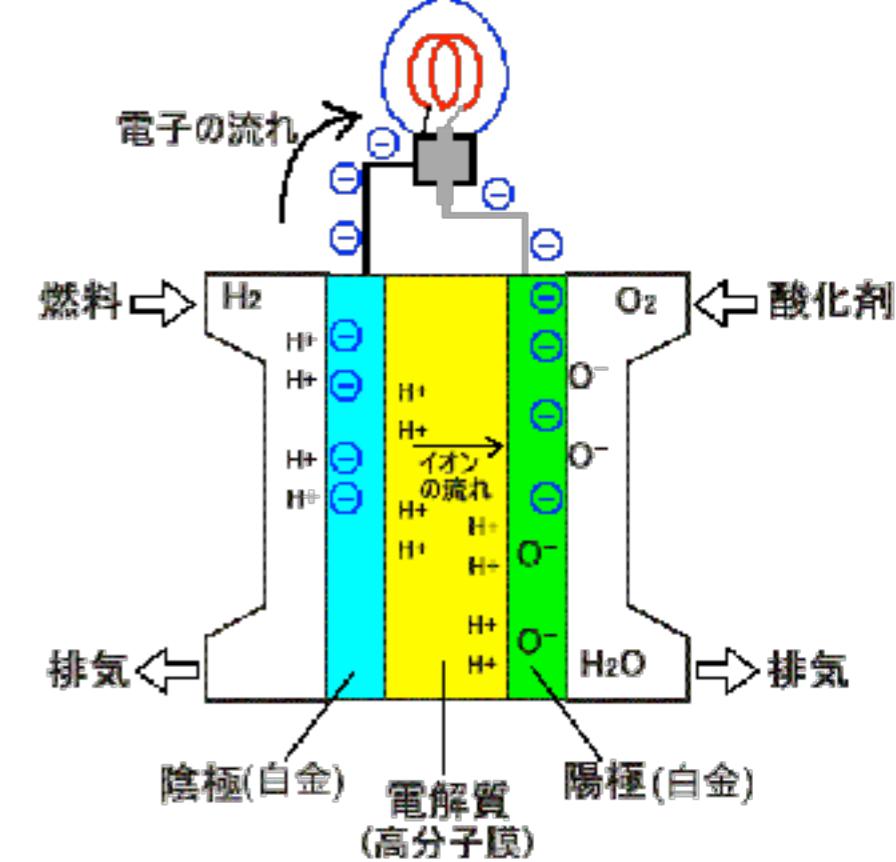
## 燃料電池 : fuel cell



固体高分子型燃料電池  
(proton exchange membrane fuel cell : PEFC)

# いろんな電池

## 燃料電池 : fuel cell



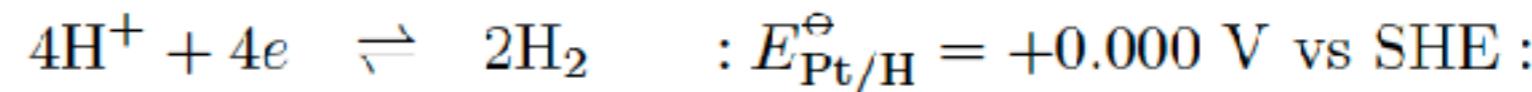
固体高分子型燃料電池  
(proton exchange membrane fuel cell: PEFC)

例 1 : 燃料電池反応: 全電池反応  $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$

1) 空気極:  $2O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$ ;  $E_{Pt/O_2}^\ominus = +1.229$  V vs SHE

2) 燃料極:  $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ ,  $E_{Pt/H}^\ominus = 0.000$  V vs SHE

3)  $n', n$  の最小公倍数は 4 である。



(-)



$$E_{cell}^\ominus = E_{Pt/O_2}^\ominus - E_{Pt/H}^\ominus = +1.229 \text{ V}$$

$$\Delta G^\ominus(\text{cell}) = -4e E_{cell}^\ominus = -7.876 \times 10^{-19} \text{ J} = -474.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{array}{l} k\rightarrow R \\ e\rightarrow F \end{array}$$

$$\tilde{\mu}_{\text{O}_2} + 4\tilde{\mu}_{\text{H}^+} + 4\tilde{\mu}_{\text{Pt/c}} = 2\tilde{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\phi_{\text{Pt}} - \phi_{\text{sol}} = E^\Theta_{\text{Pt}/\text{O}_2} - \frac{kT}{4e} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}$$

$$2\tilde{\mu}_{\text{H}^+} + 2\tilde{\mu}_{\text{Pt'}/\text{c}} = \tilde{\mu}_{\text{H}_2}$$

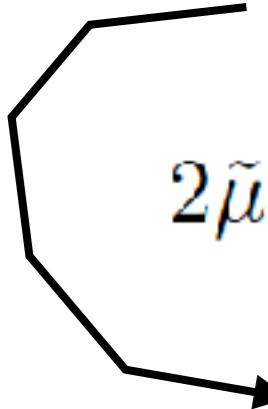
$$\phi_{\text{Pt'}} - \phi_{\text{sol}} = E^\Theta_{\text{Pt}/\text{H}} - \frac{kT}{2e} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$\phi_{\text{Pt}} - \phi_{\text{Pt'}} = E^\Theta_{\text{Pt}/\text{O}_2} - E^\Theta_{\text{Pt}/\text{H}} - \frac{kT}{4e} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{H}_2}^2}$$

$$E = E^\Theta_{\text{cell}} - \frac{kT}{4e} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}_2}^2 a_{\text{O}_2}}$$

$k \rightarrow R$   
 $e \rightarrow F$

$$\tilde{\mu}_{O_2} + 4\tilde{\mu}_{H^+} + 4\tilde{\mu}_{Pt/c} = 2\tilde{\mu}_{H_2O}$$



$$\phi_{Pt} - \phi_{sol} = E_{Pt/O_2}^\Theta - \frac{kT}{4e} \ln \frac{a_{H_2O}^2}{a_{O_2} a_{H^+}^4}$$

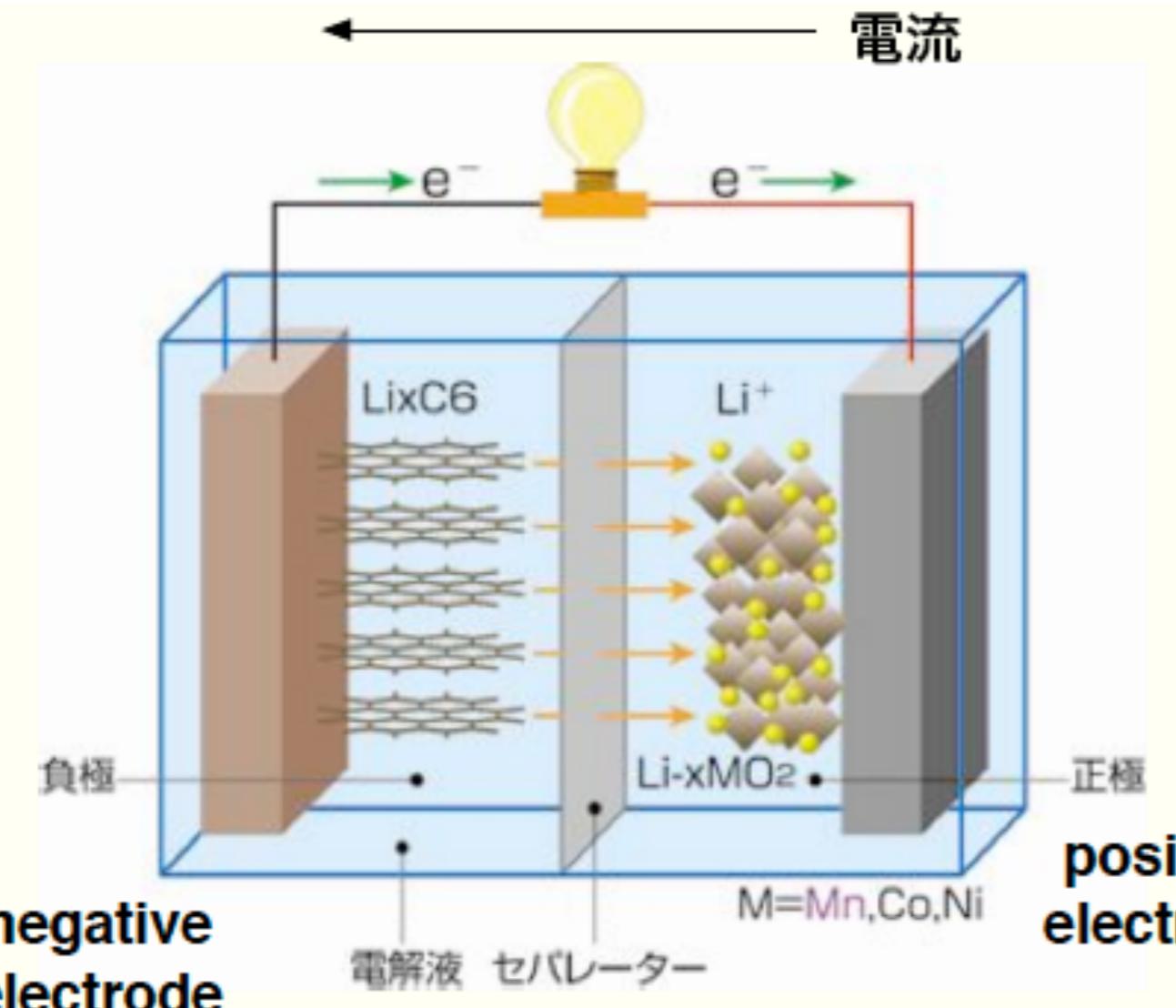
$$2\tilde{\mu}_{H^+} + 2\tilde{\mu}_{Pt'/c} = \tilde{\mu}_{H_2}$$

$$\phi_{Pt'} - \phi_{sol} = E_{Pt/H}^\Theta - \frac{kT}{2e} \ln \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2}$$

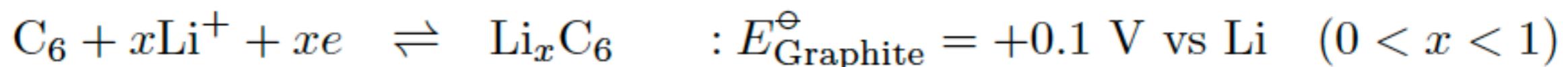
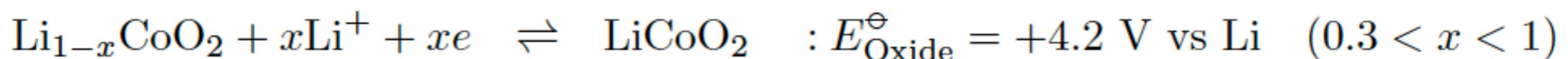
$$\phi_{Pt} - \phi_{Pt'} = E_{Pt/O_2}^\Theta - E_{Pt/H}^\Theta - \frac{kT}{4e} \ln \frac{a_{H_2O}^2 a_{H^+}^4}{a_{O_2} a_{H^+}^4 a_{H_2}^2}$$

$$E = E_{cell}^\Theta - \frac{kT}{4e} \ln \frac{a_{H_2O}^2}{a_{H_2}^2 a_{O_2}}$$

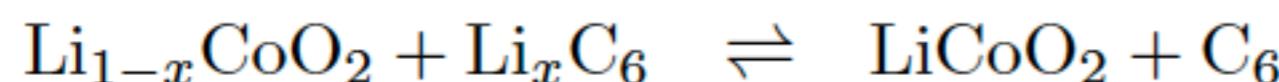
## リチウムイオン電池



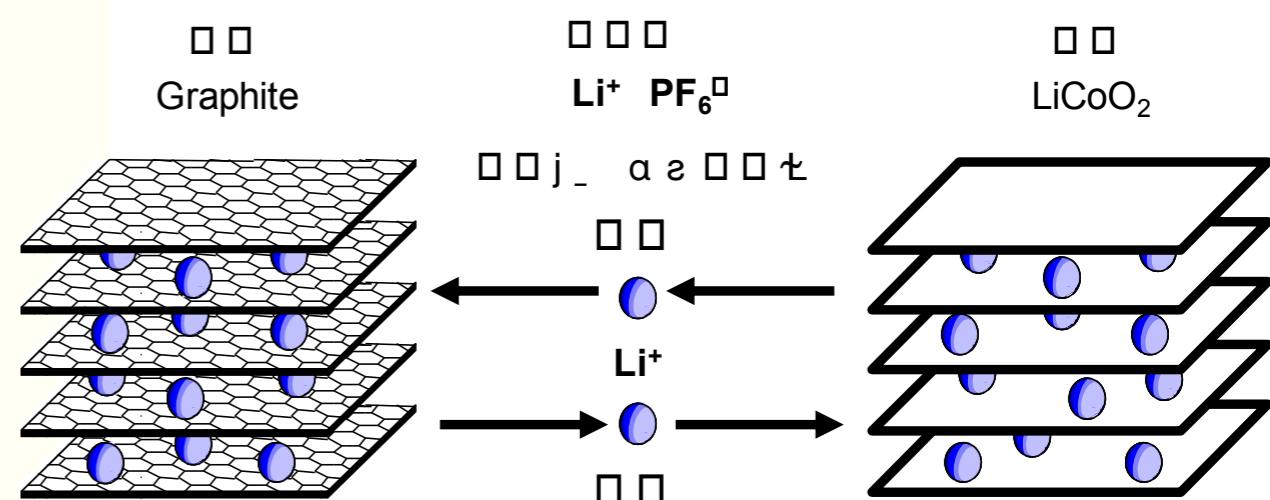
電池の場合は、正極・負極という



(-)



$$E_{\text{LIB}}^\ominus = 4.2 - 0.1 = +4.1 \text{ V}$$



sol1 は負極（グラファイト）側の溶液の電位, sol2 は正極（酸化物）である。固体および電子の活量を 1 とすると,

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2}^\ominus + x(\mu_{\text{Li}^+}^\ominus + k_B T \ln a_{\text{Li}^+} + e\phi_{\text{sol1}}) + x(\mu_{e/\text{oxide}}^\ominus - e\phi_{\text{oxide}}) &= \mu_{\text{LiCoO}_2}^\ominus \\ \mu_{\text{C}_6}^\ominus + x(\mu_{\text{Li}^+}^\ominus + k_B T \ln a_{\text{Li}^+} + e\phi_{\text{sol2}}) + x(\mu_{e/\text{C}_6}^\ominus - e\phi_{\text{C}_6}) &= \mu_{\text{Li}_x\text{C}_6}^\ominus\end{aligned}$$

電位差を求めるとき,

$$\begin{aligned}\phi_{\text{oxide}} - \phi_{\text{sol1}} &= \frac{\mu_{\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2}^\circ + x(\mu_{\text{Li}^+}^\circ + k_B T \ln a_{\text{Li}^+} + \mu_{e/\text{oxide}}^\circ) - \mu_{\text{LiCoO}_2}^\circ}{xe} \\ \phi_{\text{C}_6} - \phi_{\text{sol2}} &= \frac{\mu_{\text{C}_6}^\ominus + x(\mu_{\text{Li}^+}^\ominus + k_B T \ln a_{\text{Li}^+} + \mu_{e/\text{C}_6}^\ominus) - \mu_{\text{Li}_x\text{C}_6}^\ominus}{xe}\end{aligned}$$

sol1 と sol2 の電位は等しいとするとき, 電池の起電力は,

$$\phi_{\text{oxide}} - \phi_{\text{C}_6} = \frac{\mu_{\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2}^\ominus + x\mu_{e/\text{oxide}}^\ominus - \mu_{\text{LiCoO}_2}^\ominus - (\mu_{\text{C}_6}^\ominus + x\mu_{e/\text{C}_6}^\ominus - \mu_{\text{Li}_x\text{C}_6}^\ominus)}{xe}$$

$k \rightarrow R$   
 $e \rightarrow F$

## 2. 酸化還元電位

付表6

水溶液中の無機化合物の標準酸化還元電位 (25 °C, 1 atm)

反応	E(V/SHE)	反応	E(V/SHE)
$\text{Fe} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^+$	3.03	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}_2^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	1.03
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	2.87	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.99
$\text{Ca} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{g}) + \text{H}_2\text{C}$	2.07	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{SeO}_3^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_4^{2-}$	2.01	$\text{Ag}^{\cdot} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^{\cdot}$	1.98
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.82	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0.92
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.77	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NaC}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.80
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.70	$\text{Ag}^{\cdot} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.80
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.70	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.79
$\text{PbO}_2 + 2\text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.69	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.77
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63	$\text{O}_2 - 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.68
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51	$\text{UC}_2^- + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.62
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.51	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnC}_2 - 4\text{OH}^-$	0.59
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.50	$\text{HAsC}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.56
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.46	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - 6\text{I}^- + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.47
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.36	$2\text{FeS}_3 + 2\text{H}^+ - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{S}$	0.40
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0.36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	0.34
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.20	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0.28
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.09	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.27
$\text{NaO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.03	$\text{AgCl} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22
		$\text{SO}_4^{2-} - 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.17
		$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{\cdot}$	0.15

付表6

つづき

反応	E(V/SHE)	反応	E(V/SHE)
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.15	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0.38
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	0.14	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3$	-0.60
$\text{UO}_3^{2-} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2^{\cdot}$	0.05	$\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{3+}$	-0.31
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00	$\text{Cr}^{3+} - 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.74
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.10	$\text{Zr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr}$	-0.76
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.88
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}$	-1.18
$\text{Agl} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} - \text{l}$	-0.15	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.19
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.25	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.26	$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}$	-1.80
$\text{H}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.28	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.85
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	-0.28	$\text{Th}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Th}$	-1.90
$\text{T}^{+} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{T}$	-0.34	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2.30
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}$	-0.34	$\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^- \rightleftharpoons \text{Ce}$	-2.33
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
$\text{Tl}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0.37	$\text{La}^{3+} + \text{Ce}^- \rightleftharpoons \text{La}$	-2.52
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.87
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.41	$\text{Sr}^{2+} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2.89
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.91
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.48	$\text{Cs}^- - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2.92
$\text{H}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.50	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.92
$\text{Fe}(\text{CH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.58	$\text{Rb}^- - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.93
$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	-3.40	$\text{Li}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.03

酸化還元電位は主として C.A.J. Bard, J. Jordan, R. Parsons, Eds., 'Standard Potentials in Aqueous Solutions', Marcel Dekker, New York (1985) から抜粋し、A.C. Bard, H. Lund, Eds., 'The Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements', Marcel Dekker, New York (1973-1986) および E. Milazzo, S. Cerullo, 'Tables of Standard Electrode Potentials', Wiley-Interscience, New York (1977) を参考した。

# Michael Faraday による電気化学用語の命名

山本雅博

December 26, 2022

Michael Faraday(1791-1867) は、電磁気学の実験のパイオニアであり電磁誘導の法則の発見で有名である。また、電気分解の法則の発見も Faraday によってなされており電気化学の生みの親の一人である。Faraday についての本は数多く出版されているが、なかでも島尾永康「ファラデー：王立研究所と孤独な科学者」(岩波：2000)<sup>1</sup> が興味深い。これは Michael Faraday の大ファンである京都工織大名誉教授の木原壯林先生より紹介頂いた本である。島尾氏の本、木原先生がポーラロ誌に書かれた文章<sup>2</sup>、秋田大学の金児先生<sup>3</sup> が電化誌に書かれた文章にも Anode と Cathode の造語のことが述べてあるが、興味をもうすこし深掘りするために、Faraday 自身の書いた原典<sup>4</sup>を探ってみた。原典の文章も最後に添付する。

生みの親であることにも関連するが、電気化学の electrode (電極) , anode (アノード, 陽極) , cathode (カソード, 陰極) , anion (アニオン, 陰イオン) , cation (カチオン, 陽イオン) , ion (イオン) , electrolysis (電気分解) , electrolyte (電解質) 等の用語は Faraday によって作られている。以下それを説明しよう。

電気分解 (電解, electrolysis) は、正と負の極 (pole) からの引力・斥力の長距離相互作用 (すなわちクーロン相互作用) により、溶液中で直接おこなわれると Faraday の発見以前には思われていたが、電気分解される物質が電極近くに来て、電極との電子移動反応によりはじめて電解を起こすということを Faraday は見つけた。それまで使われていた pole (極) よりは電気の流れる道・経路という意味をこめて電極 (electrode, Origin:electro- + Greek hodos 'way, path') という命名を提唱した。

Fig.1 に塩化第2銅水溶液の電気分解の図式を示した。2つの電極を溶液に浸し、電池 (中学校では約 5 V の USB 電源) を Fig.1 のように接続する。右側の電極は、溶液に対して正の電位となり電極電解質溶液界面で  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{gas}) + 2e$  (electrode) の酸化反応がおこる。電極内に発生した 2電子は外部回路を伝って左側の溶液に対して負の電位をもつ電極に移動し、電極電解質溶液界面で  $\text{Cu}^{2+} + 2e$  (electrode)  $\rightarrow \text{Cu}$  (electrode) の還元反応がおこる。右側の電極では塩化物イオンが塩素ガスとなって泡の発生がみられ、左側の電極では銅が電極に金属となって電着する。この時電流は、電子と反対のながれ、すなわち外部回路を左から右にながれ、電解質溶液内では右側の電極から左側の電極に (仮想的に) ながれ、電池をとおり、再び外部回路をとおって左から右の電極に流れる。この電解槽のなかを流れる仮想的な電流に電極の命名法では注目する。

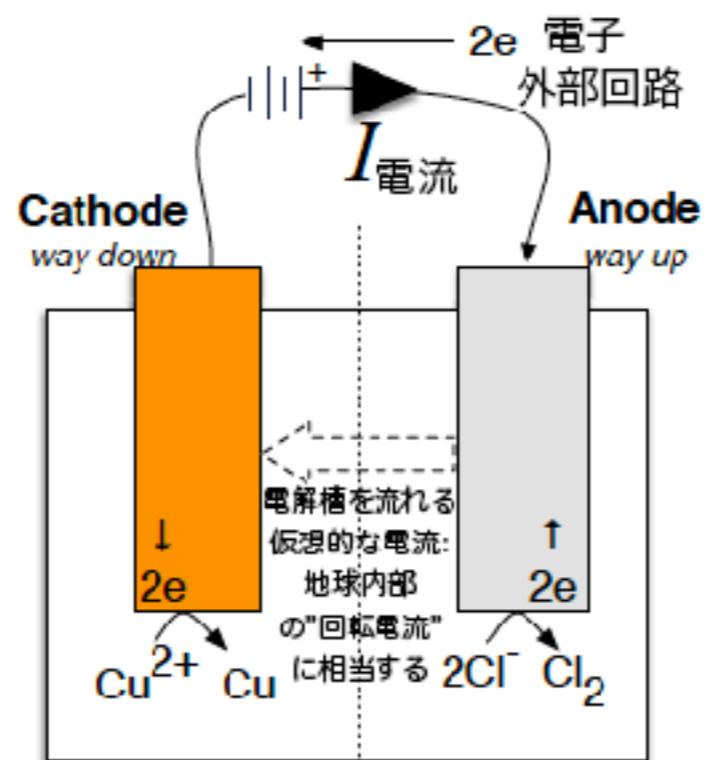


Figure 1: 電気分解：塩化第二銅水溶液

Anode と cathode の定義では Faraday が名付け親だけあって電磁誘導と関連している。すなわち、現在の地球の磁場 (地磁気) を構成するためには、地球内部の電気伝導性をもつおそらく鉄のコアを、東から西に回転

電流が流れればよい。(詳細な地球内部の構造は問題とせず電流が流れる方向のみを問題とする。) [Fig.2 参照。地球内部の外核の溶けた鉄の流動により電流が流れ、地磁気 ( $24\text{-}66 \mu\text{T} = 240\text{-}660 \text{ mGauss}$ ) を発生していると考えられている。磁気極は移動しており、20万年から30万年おきに極が逆転している。(最近話題になったチバニアンには地磁気が逆転していた証拠があり、そのような地磁気が逆転していた証拠は世界に3カ所でしか見つかっていないらしい。) 現在は、カナダ北部にS極、南極大陸の海岸部にN極がある。]

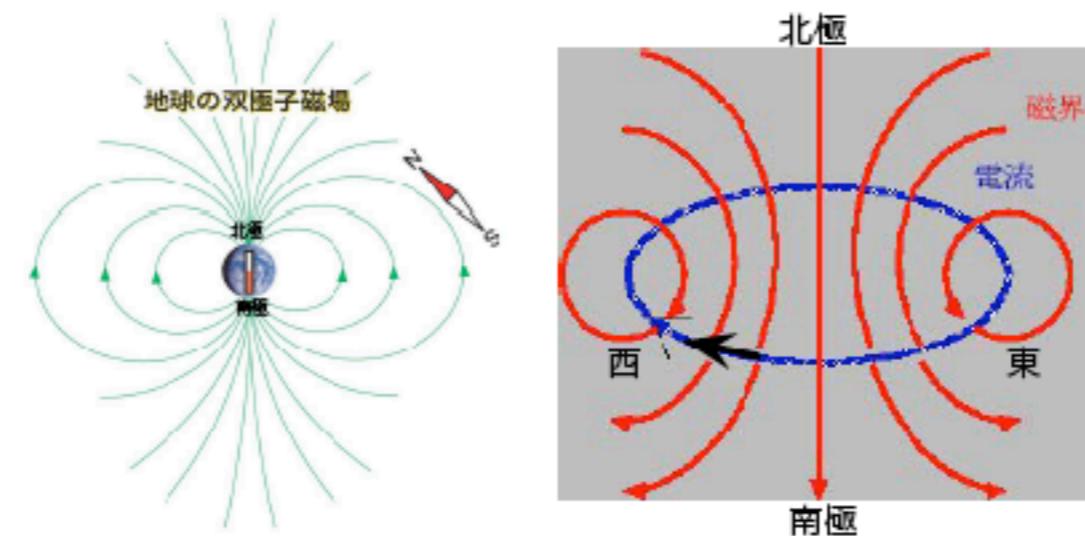


Figure 2: Geomagnetism and the circular current to generate the geomagnetism

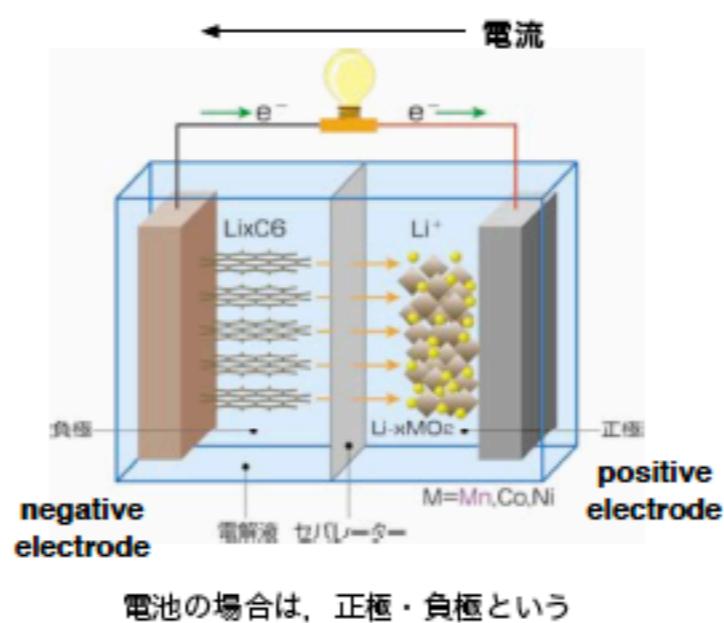
電解質溶液中を流れる仮想的な電流を、この地球内を東から西にながれる電流と同じ方向にとれば、日の上がる東側(ギリシャ語の way up, 語源:anodos 'way up', from ana- 'up, back' + hodos 'way')の電極を anode とし、日の沈む西側(ギリシャ語の way down, 語源:kathodos 'way down', from kata- ( CATACLYSM) + hodos 'way')にある電極を cathode と名付けた。(語源は、Longman Dictionary of Contemporary English から転載した。<sup>5)</sup>)

従って、電流(イオン伝導)は電解質溶液内を anode から cathode に、外部回路を cathode から anode に流れる。また、外部回路を電子は anode から cathode に流れる。日本語では、陽極(anode)、陰極(cathode)というが、陽と陰いう翻訳も太陽が昇る東と沈む西と言う意味では同じかもしれない。

また、Faraday は anions (ion はギリシャ語の行くという意味)を anode に向かうという意味で定義した。(カチオンも同じ) 本によつては、アニオンが集まるからアノードとかいう定義もなされているが、本末転倒であろう。

さらには、アニオン、カチオンをまとめてそれらの単語の末尾からイオン (ion) と呼ぶことを提唱したのも Faraday である。

ここでは電気分解の場合について述べてきたが、電池では放電の際の電位の正負に対応して、**正極 (positive electrode)**、**負極 (negative electrode)**と呼ぶことが多いので注意が必要である。以下の図にリチウムイオン電池の例を示す。電解では、電池の正極をアノードにつなぎ、負極をカソードにつないでおり、実験では電池のことは説明しないので、より混乱を招くかもしれません。



この混乱は、どうやら日本固有のもの（伝統）らしい。IUPACのGreen Book<sup>7</sup>では以下の記述がある。「**訳注 2**：国際的には、anode と cathode は、それぞれ、酸化の起こる電極、および還元の起こる電極と考え、「電池」と「電解槽」の電極を統一的に考えている。それに対して、わが国の電気化学の伝統的な慣習では、これらを別個に考え（このことも便利であるが）、「電池」では、anode を負極、cathode を正極と呼び、「電解槽」では、anode を陽極、cathode を陰極と呼んでいる。このため、anode, cathode の名称の訳は混乱を起こしかねないので、特別な注意が必要である。下表を参照」

Table I: anode と cathod 二重線の左側が国際ルール、右側が日本ルール

英語名称	起こっている反応で定義 (国際ルール)	電池 (galvanic cell)	電解槽 (electolytic cell)
anode	酸化反応 (oxidation)	負極 (negative electrode) (またはアノード)	陽極
cathode	還元反応 (reduction)	正極 (positive electrode) (またはカソード)	陰極

原著<sup>4</sup> の記述もみておこう。

p.399

...

Wishing for a natural standard of electric direction to which I might refer these, expressive of the difference and at the same time free from all theory, I have thought it might be found in the earth. If the magnetism of the earth be due to the electric currents passing round it, the latter must be in a constant direction, which, according to present usage of speech, would be from east to west, or, which will strengthen this help to the memory, that in which the sun appears to move.

...

If in any case of electro-decomposition we consider the decomposing body as placed so that the current passing through it shall be in the same direction, and parallel to that supposed to exist in the earth, then the surfaces at which the electricity is passing into and out of the substance would have an invariable reference, and exhibit constantly the same relations of powers.

...

Upon this notion we purpose calling that towards the east the *anode*<sup>1</sup>, and towards the west *cathode*<sup>2</sup>;

p.401

I propose to distinguish such bodies by calling those *anions*<sup>3</sup> which go to the *anode* of the decomposing body; and those passing to the *cathode*, *cations*; and when I have occasion to speak of these together, I shall call them *ions*.

ここでは省いたが *electrolytes* とかも Faraday による造語である。*ions* はギリシャ語の行くという意味で存在した単語なので、現代科学の時代に Faraday により改めて定義された造語で *cations* と *anions* の末尾からとったとは驚きです。

## 文献

- 1) 島尾永康「ファラデー：王立研究所と孤独な科学者」(岩波：2000)
- 2) 木原壯林, 電気化学者は見た！ -測定法の歴史- (後編) *Review of Polarography*, 60, No.2 pp.121-134 (2014)
- 3) 金児紘征, ファラデーの電気分解の法則 一原論文を読み解くー (後編) *Electrochemistry*, 83(12) 1119-1132 (2015)<sup>4</sup>
- 4) Michael Faraday, “Experimental Researches in Electricity” (Dover, 2004)
- 5) Longman Dictionary of Contemporary English (Pearson, 2014)
- 6) IUPAC green book 日本語版は [https://unit.aist.go.jp/nmij/public/report/translation/IUPAC/iupac\\_iupac\\_green\\_book\\_jp.pdf](https://unit.aist.go.jp/nmij/public/report/translation/IUPAC/iupac_iupac_green_book_jp.pdf) 英語版は <https://iupac.org/what-we-do/books/greenbook/> で全文が読める。

---

<sup>1</sup>the way which the sun rises

<sup>2</sup>the way which the sun sets

<sup>3</sup>山本註：ion はギリシャ語の行くという意味。anion は従って anode に向かうという意味。

<sup>4</sup>金児氏は、Faraday は命名の際に二人の友人の助けを借りてギリシャ語を語源とする科学用語を定義したと述べている。anode と cathode の代わりに voltode, galvanode という案もあったそうであるが、どちらが正か負かわからなくなるとの理由でその案は取り下げられたそうである。研究ノートによれば、それまでは、アノードを cisode, カソードを exode として使用していたとも書かれている