

# 電気化学

垣内 隆

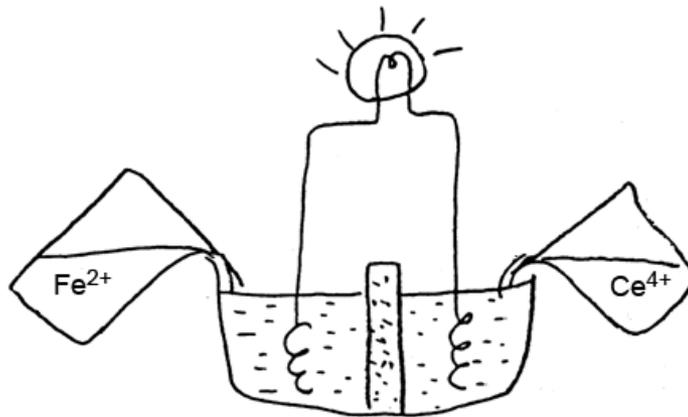
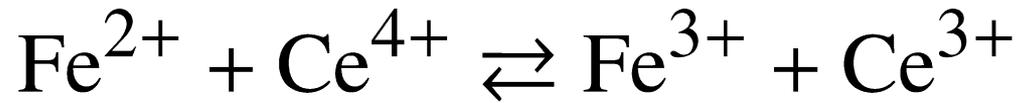
## 3. 電位 その2

電極電位

ことなる組成を持つ二つの相間の電位差は「熱力学的には」測定出来ない(!)

熱力学: ある(なんらかの)系のエネルギー状態を、外部変数をもちいて記述する。

# 電池のエネルギーはどこから？

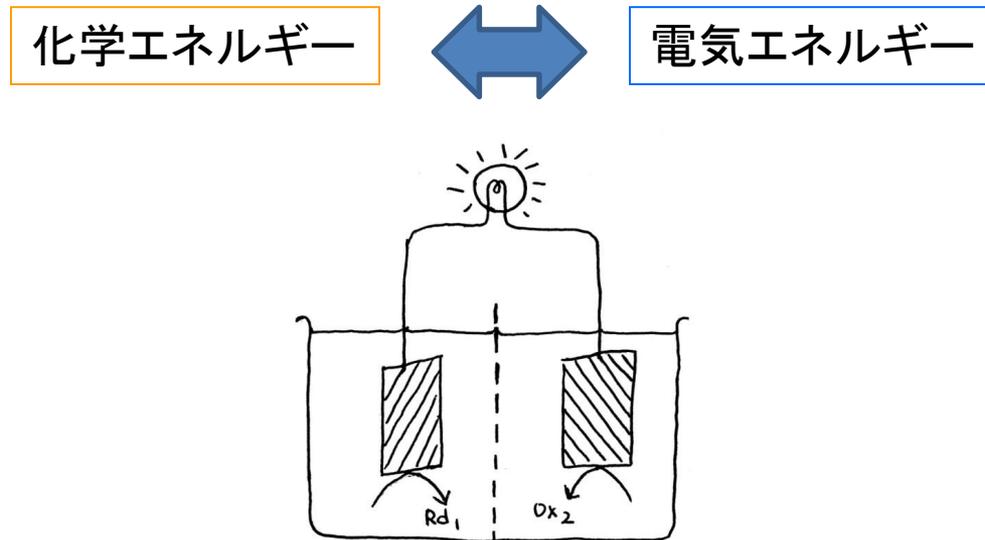


1. 電極を2本使う。
2. 直接混じり合わないようしながら、電流は流す。

“二つの異なる組成(化学組成)が接触するとき、その2相間の電位差は「熱力学的には」測定できない”

しかし、、、 電池の端子間電圧  $E$  は、測れるではないか

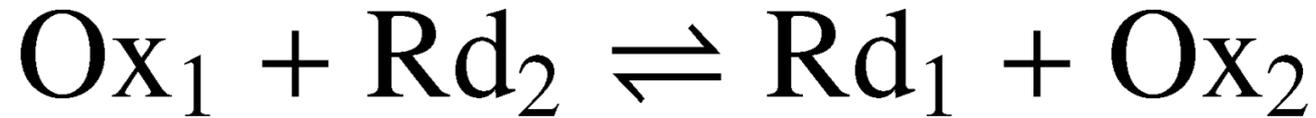
# 電池におけるエネルギー変換



両端の組成は同じ。(たいていは銅線) ... 測定可能

個々の界面の電位差は(熱力学的には)測定できないが

## 酸化還元反応



を二つの半電池反応に分ける



酸化還元対



酸化還元対

## ダニエル電池の場合



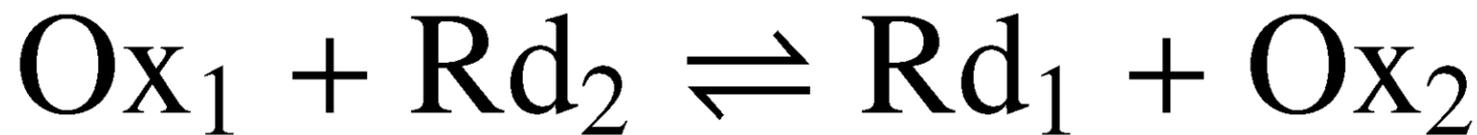
の二つの半電池反応は、



$n = 2$  は、別に調べて知る必要あり

$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  ( $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Cu}$ )      酸化還元対

$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$  ( $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{Zn}$ )      酸化還元対



この反応のGibbs エネルギー変化

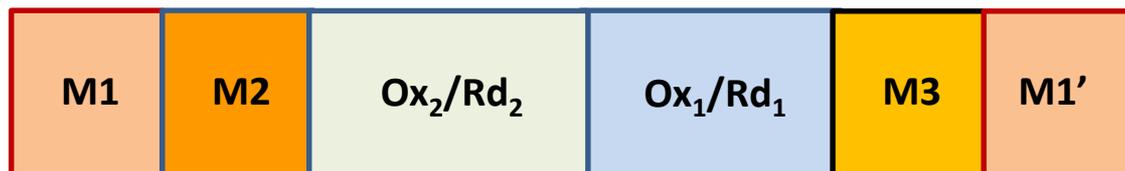
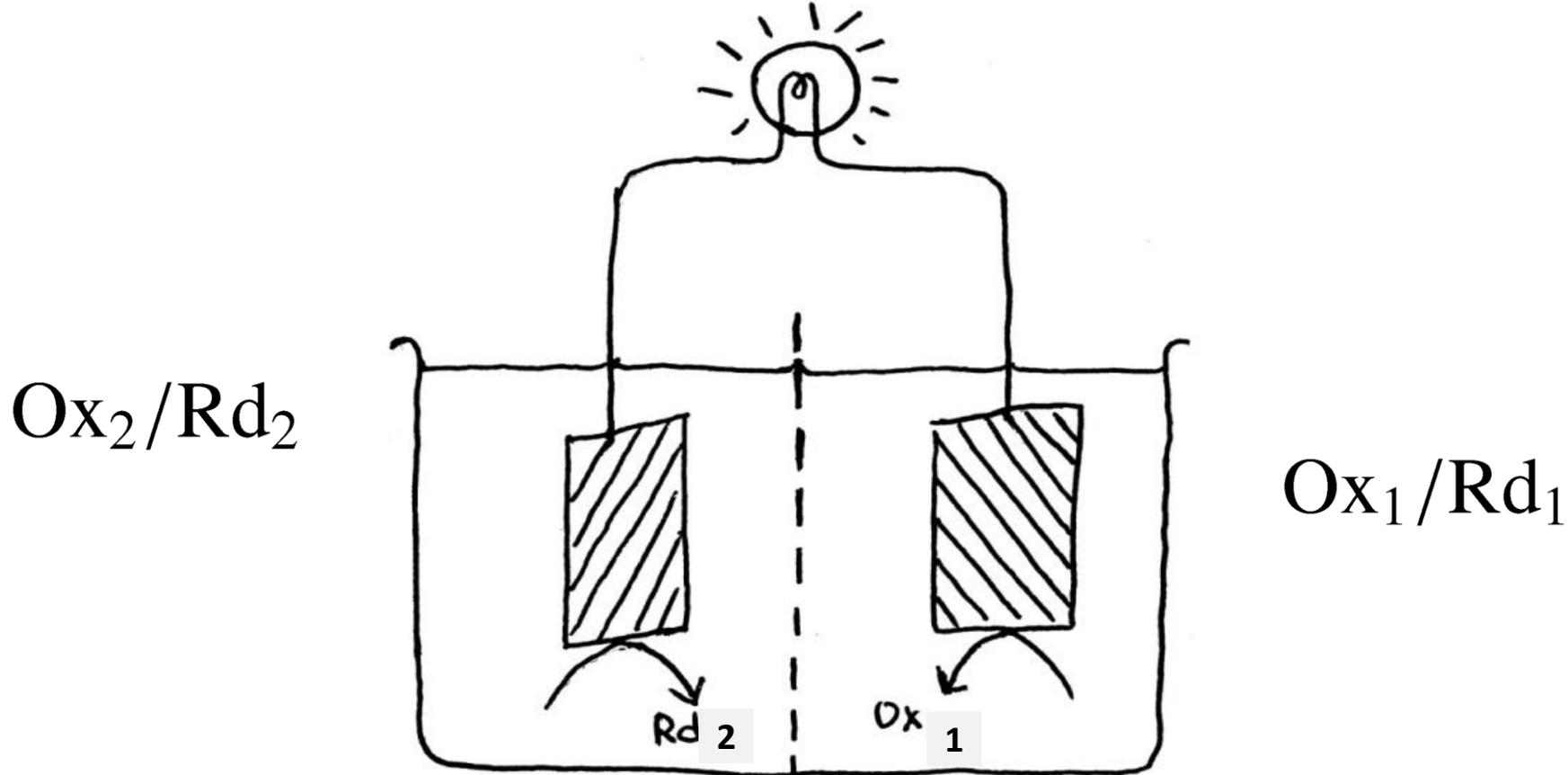
$$E = -\frac{\Delta G_r}{nF}$$

電池の端子間電圧

反応電子数

ファラデー定数

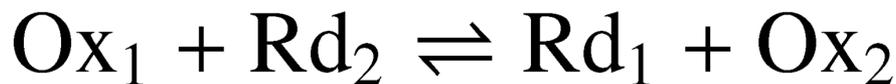
$$nFE = -\Delta G_r$$



## 電池の表現



## $E$ の符号と電池の表記との対応



の反応のGibbsエネルギー変化を $\Delta G_r$

電池を

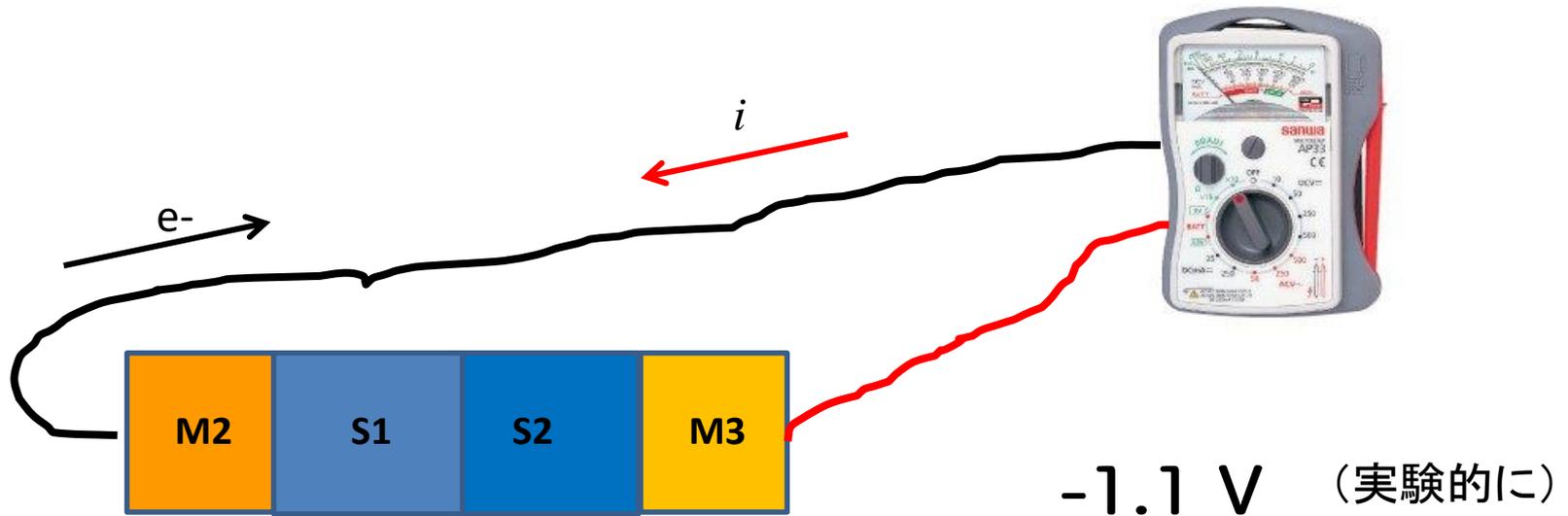


と書く(作る)とき、

(i) 左の電極の電位に対する右の電極の電位を起電力 $E$ とする、  
つまり  $E = E(\text{右}) - E(\text{左})$

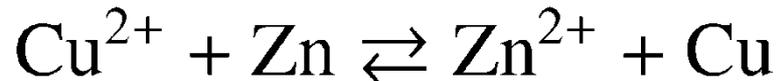
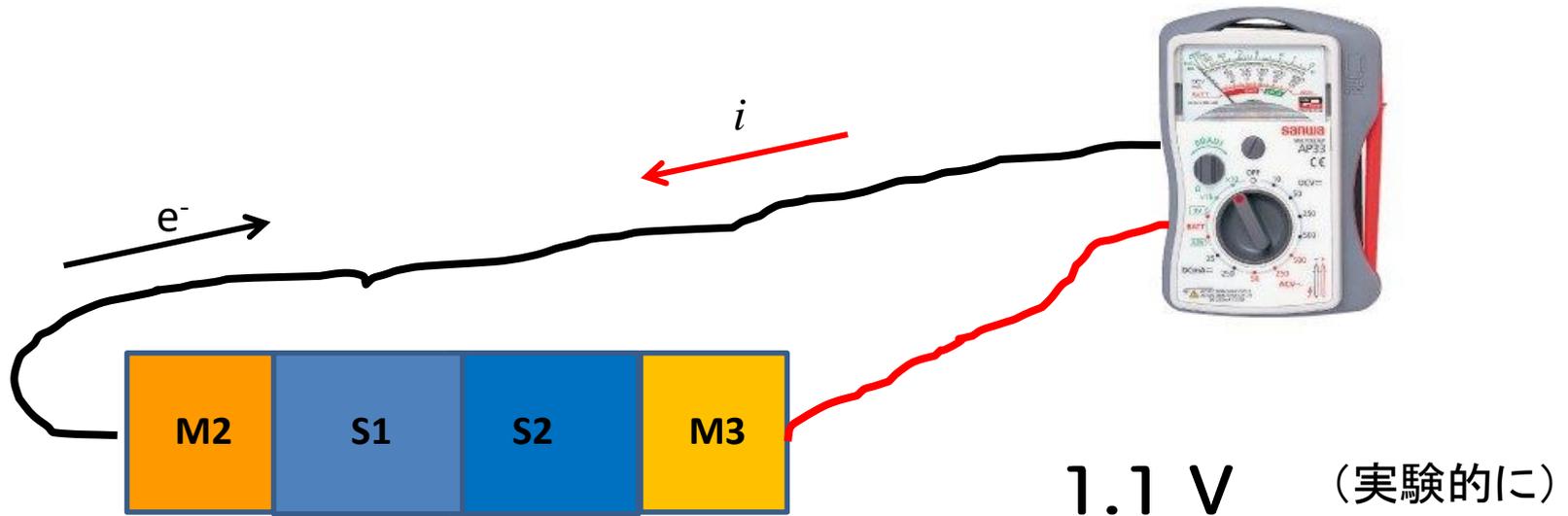
(ii) 外部回路を電子が左から右に進むように、この電池反応を書く。

すると、その反応の $\Delta G_r$ は、 $E$ と上の関係式で結ばれる。



$$\Delta G = -nF \cdot E = -2 \times 96485 \times (-1.1) = 212 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Gibbs エネルギーが増える方向 ——— この方向は、自然には進まない



$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

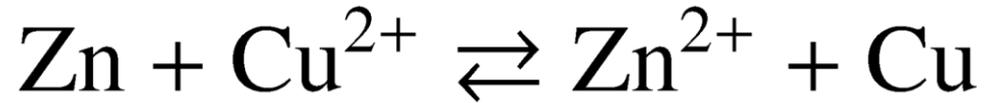
$$\Delta G = -nF \cdot E = -2 \times 96485 \times (1.1) = -212 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Gibbs エネルギーが減少する方向 ——— この方向は、自然に進む

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

の中身をもうすこし詳しく考える

## ダニエル電池



この反応の Gibbs エネルギーは、

$$\Delta G_r = \mu_{\text{Zn}^{2+}} + \mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}$$

# 化学ポテンシャル

ある相 (Phase)、たとえば電解質溶液、を考える。

この相 を  $\alpha$  相とする。

相  $\alpha$  中のある物質  $i$  の化学ポテンシャル  $\mu_i$  は、

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

偏微分  
Partial differential

単位： 1個あたりのエネルギー  
Partial differential

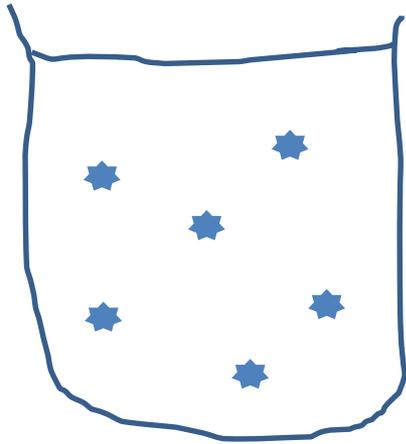
数をモル単位で数えると  
モルあたりのエネルギー

$\mu_i$  は、 $i$  の数に依存する(だろう)

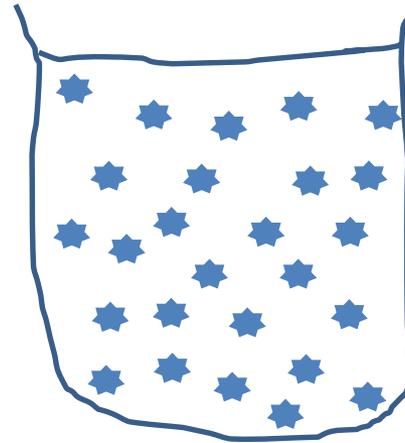
**その依存性の具体的な形は？**

「理想的な」場合

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$$



エネルギー



エネルギー

自由に動き  
回る場合

いま考えている条件 ( $T, p = \text{const.}$ ) 下の系に存在する粒子の数

密度、濃度を用いるのが便利だ

溶液や気体の場合、単位体積当たりの数を考える

よく用いられるのは、モル濃度(容量モル濃度)

モル濃度 (容量モル濃度) molar concentration, **molarity**  
1 dm<sup>3</sup> (= 1 L) の溶液中に存在する溶質の物質質量

$$\mu_i = \mu_i^{0,c} + RT \ln c_i$$

# ついでに 溶液の濃度尺度の復習

溶媒 (solvent): 物を溶かす媒質(液体) — 水、エタノールなど(その混合物も)

溶質 (solute): 溶媒に溶かされる(溶けている)物質 — 砂糖、エタノール

溶液 (solution): 溶質が溶けている溶媒 砂糖水、塩水、

*c*

モル濃度 (容量モル濃度) molar concentration, **molarity**  
1 dm<sup>3</sup> (= 1 L) の溶液中に存在する溶質の物質質量

(物質量の単位は モル)

(「モル数」とは言わないこと)



*m*

質量モル濃度 molal concentration, **molality**  
溶媒 1kg あたりに溶けている溶質の物質質量



他には？

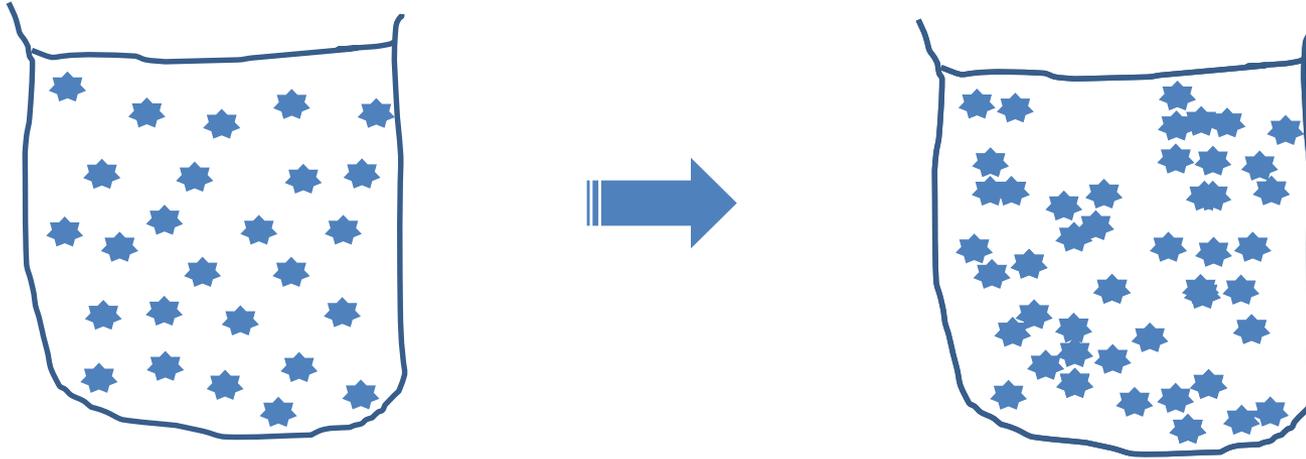
質量% (重量%)、容量%、ppm、ppb、モル分率、モル比、、、、、、

これらの濃度尺度は、相互に変換(換算)できる (当たり前だが)

# 濃度換算表

	質量 %	モル分率	モル濃度	質量モル濃度
	$W_A$	$x_A$	$c_A$	$m_A$
$W_A$	-	$x_A = \frac{W_A/M_A}{W_A/M_A + (100 - W_A)/M_B}$	$c_A = 10\rho(W_A/M_A)$	$m_A = \frac{W_A}{M_A} \frac{1000}{100 - W_A}$
$x_A$	$W_A = \frac{100}{1 + (1/x_A - 1)(M_B/M_A)}$	-	$c_A = \frac{x_A \cdot 1000\rho}{(M_A - M_B)x_A + M_B}$	$m_A = \frac{x_A(1000/M_B)}{1 - x_A}$
$c_A$	$W_A = \frac{c_A M_A}{10\rho}$	$x_A = \frac{c_A}{1000\rho + ((M_B - M_A)c_A)}$	-	$m_A = \frac{1000 c_A}{1000\rho - M_A c_A}$
$m_A$	$W_A = \frac{100m_A}{m_A + 1000/M_A}$	$x_A = \frac{m_A}{m_A + 1000/M_B}$	$c_A = \frac{m_A 1000\rho}{1000 + M_A m_A}$	-

「理想的ではない」場合



粒子間相互作用  
分子間相互作用

とくに、電解質溶液では、低濃度でも、無視できない

イオン間に働く静電相互作用 — 長距離でも働く(減衰しない)

活量 (activity)

$$a_i$$

濃度が低いとき (0.1 mM 以下ぐらい) だと

$$a_i \simeq c_i \simeq m_i$$

活量とは、エネルギーへの数の力の寄与

# 活量係数 (activity coefficient)

濃度が高いと、それ(数の力)に補正項を入れる

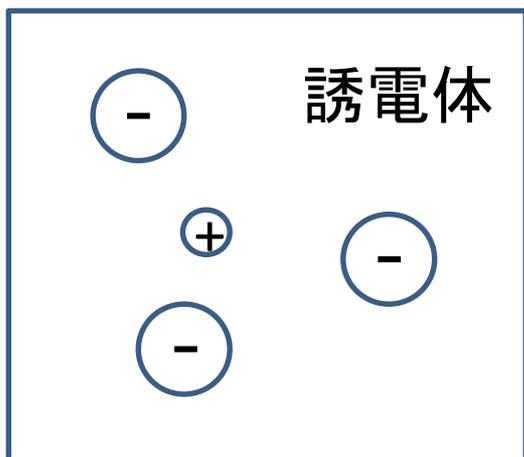
$$a_i^{(c)} = \gamma^{(c)} c_i$$

$$a_i^{(m)} = \gamma^{(m)} m_i$$

濃度尺度によって、活量係数の値は(多少)違ってくる

# 電解質溶液におけるイオンの活量係数

Debye-Hückelの理論 (P. Debye, E. Hückel, Phys. Z., 24, 185 (1923))



1-1 電解質の場合 (NaCl、KNO<sub>3</sub>など)

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$$

平均活量係数  $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+\gamma_-}$

$A, B$  は定数 (温度と誘電率に依存)

$a$  は、イオンサイズに関係したパラメータ

$I$  は イオン強度 (Ionic strength)

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$$

$A$  は 0.5 程度、 $Ba$  は 1.5 程度の大きさ

$I$  が十分に小さい時 (希薄溶液、0.1 mM 以下)

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}$$

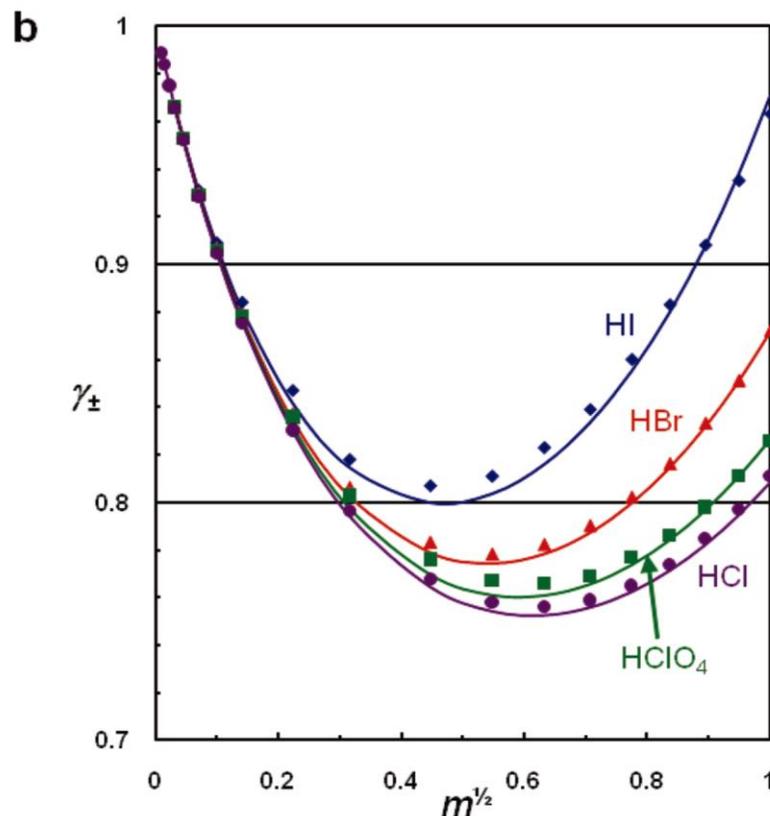
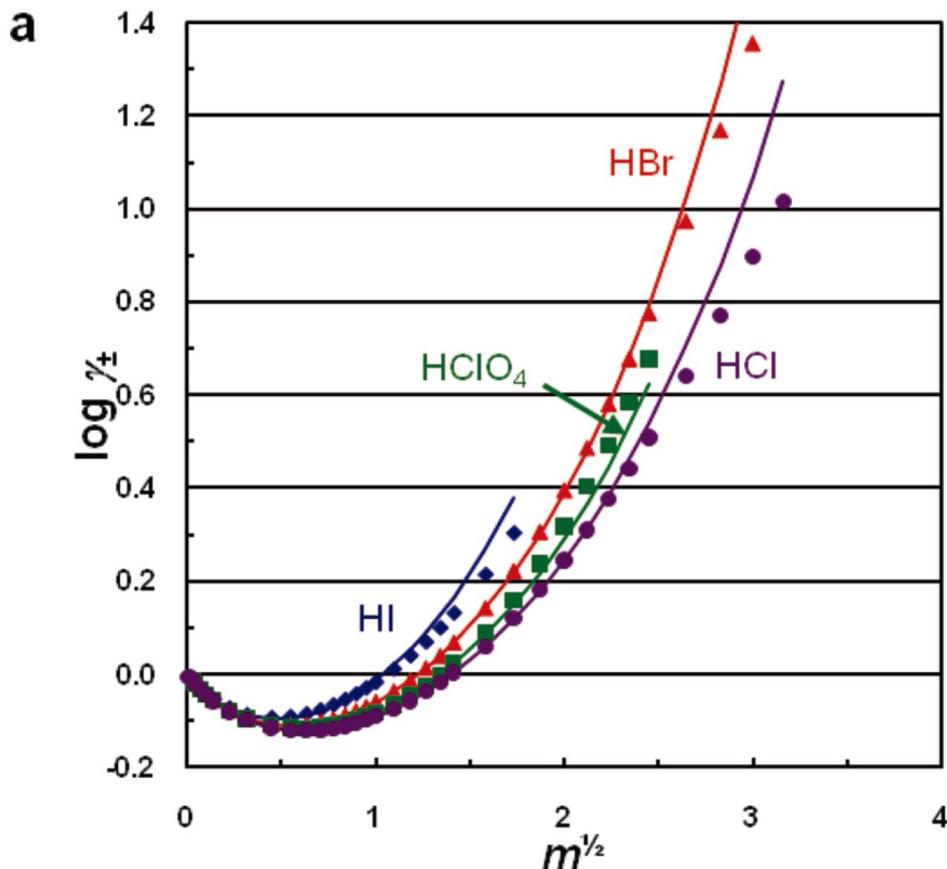
Debye-Hückelの極限則 (Deby-Hückel limiting law, DHLL)

この時は

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{+} = \gamma_{-}$$

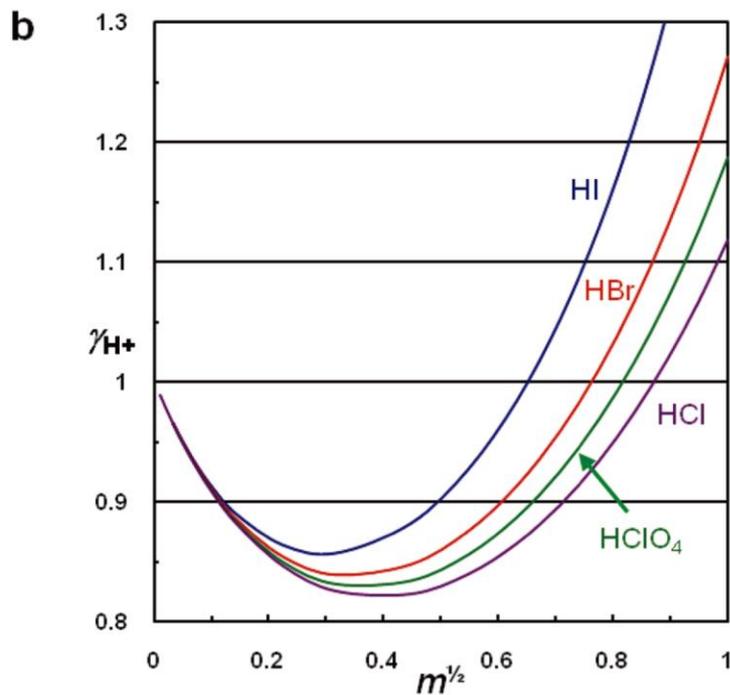
# より最近の理論 (Debye-Hückel Smaller ion shell モデル)

1:1 強酸水溶液 (25 °C) における平均活量係数の実験値とSiS モデルのfitting

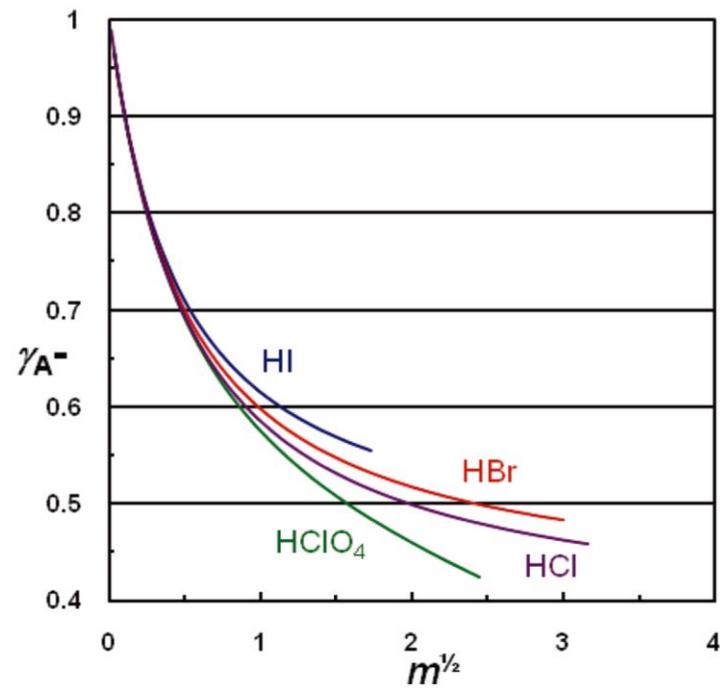


**Figure 1.**  $\gamma_{\pm}$  vs  $m$  behavior for four acids that are strong 1–1 electrolytes, in water at 25 °C. Symbols are experimental values (as recommended<sup>15</sup>). Curves are calculated using eq 1 with the optimized ISP ( $a$ ,  $b_s$ , and  $b_l$ ) values as given in Table 2: (a) entire  $m$  range; (b)  $m \leq 1$ .

# 1:1 強酸水溶液 (25 °C) における単独イオン活量係数の SiS モデルによる計算値



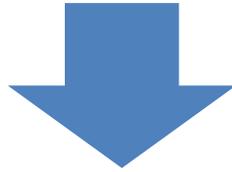
**Figure 2.** Proton's single-ion activity coefficient as a function of concentration, in water at 25 °C, calculated with eq 2 (ISPs as in Figure 1): (a) entire  $m$  range; (b)  $m \leq 1$ .



**Figure 3.** Anion's single-ion activity coefficient as a function of concentration, in water at 25 °C, calculated with eq 3 (ISPs as in Figure 1).

モル濃度なら

$$\mu_i = \mu_i^{0,c} + RT \ln c_i$$



$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^{0,(c)} + RT \ln a_i^{(c)} \\ &= \mu_i^{0,(c)} + RT \ln \gamma_i^{(c)} c_i\end{aligned}$$

質量モル濃度なら

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^{0,(m)} + RT \ln a_i^{(m)} \\ &= \mu_i^{(m)} + RT \ln \gamma_i^{(m)} m_i\end{aligned}$$

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}} = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}}^0$$

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}} = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$\mu_{\text{Zn}} = \mu_{\text{Zn}}^0$$

起電力(端子間電圧)は、酸化還元対の活量の比に依存する

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}}{a_{\text{Red}_1} a_{\text{Ox}_2}}$$

標準電位:

標準状態

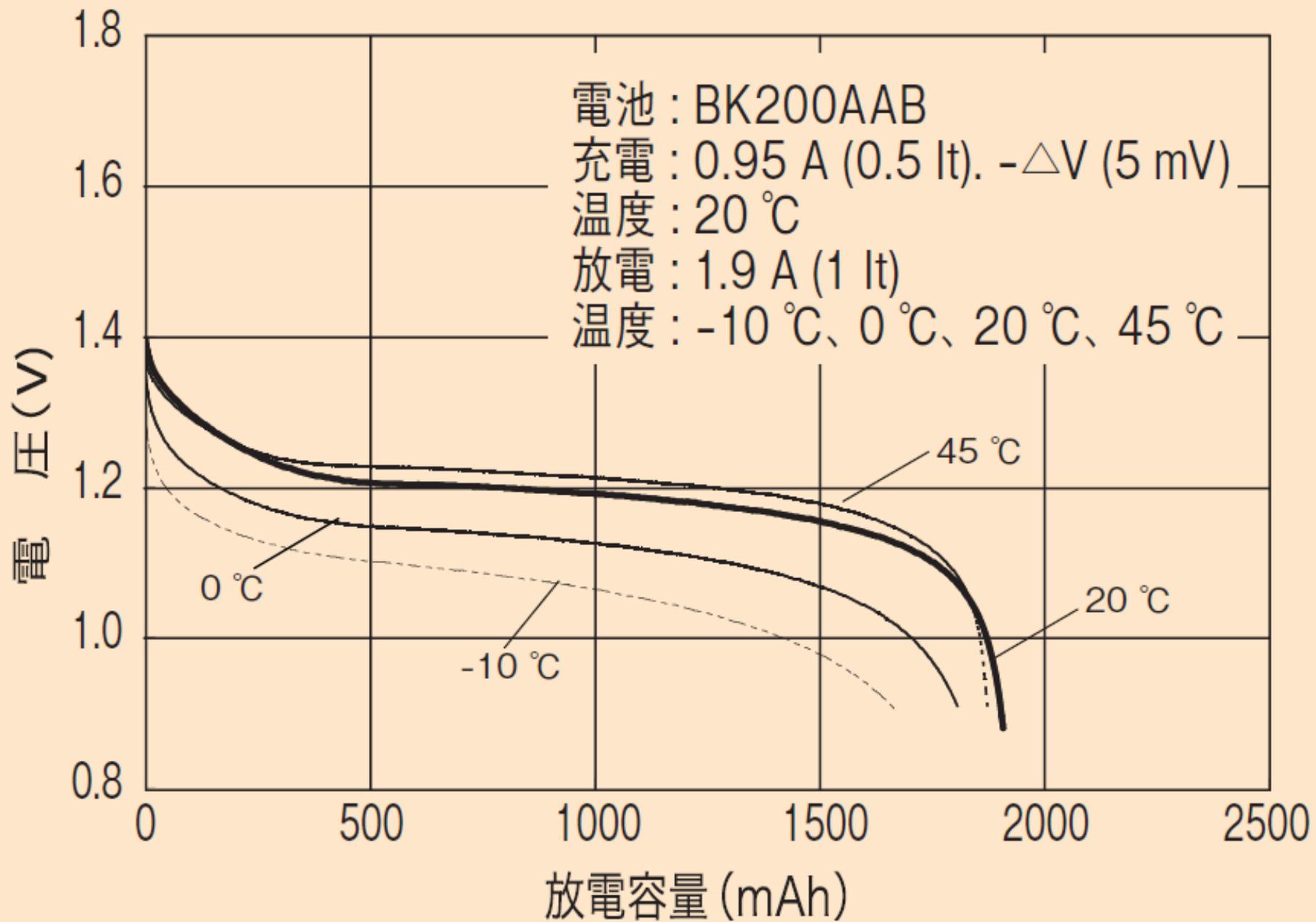
$T = 298.15 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $P = 10^5 \text{ Pa}$

1 atm = 101325 Pa

濃度  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  または  $1 \text{ mol dm}^{-3}$

活量係数は1

# 〈放電特性の一例〉



電池の電圧は、いろいろ。電池のタイプで電圧は決まっている。

マンガン電池 1.5 V

アルカリ電池 1.5 V

ダニエル電池 1.1 V

-----

鉛蓄電池 2.1 V

ニッケル水素電池 1.2 V

ニッケルカドミウム電池 1.2 V

ニッケル亜鉛電池 1.7 V

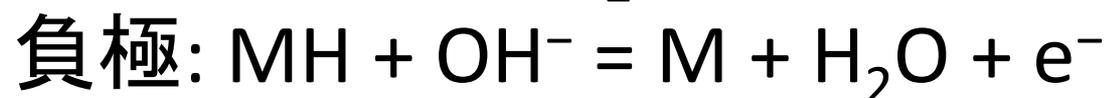
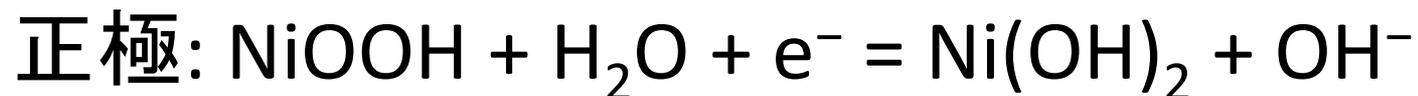
リチウムイオン電池 3.6 V

電池反応を片方ずつに分ける

ネルンスト式

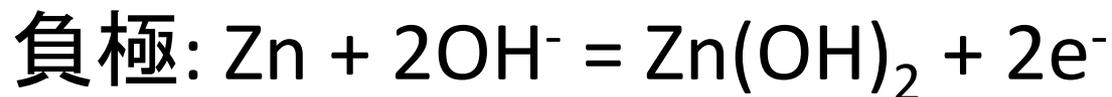
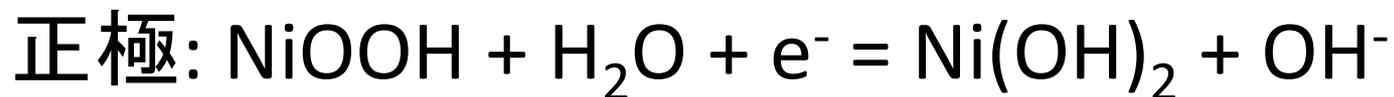
片方が変わると、起電力(端子間電圧)が変わる

## ニッケル・水素電池



1.2 V

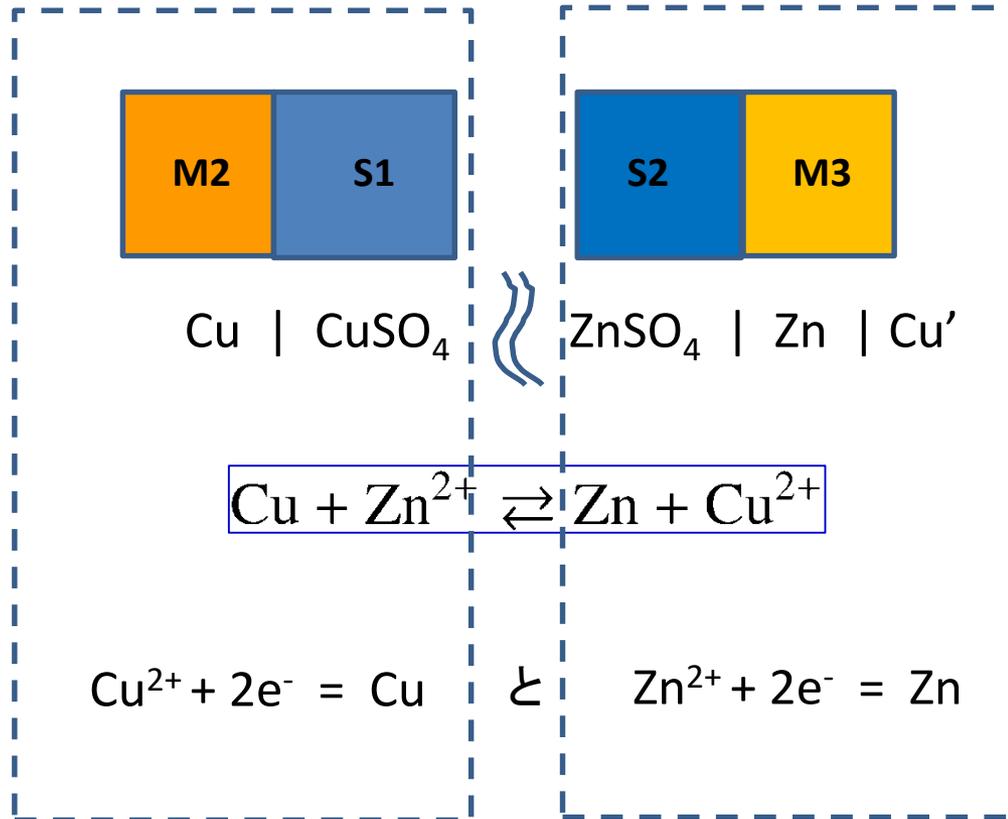
## ニッケル・亜鉛電池



1.7 V

ということは、、、、

右の反応とひだりの反応を別々に考えるとよさそう、、、だが



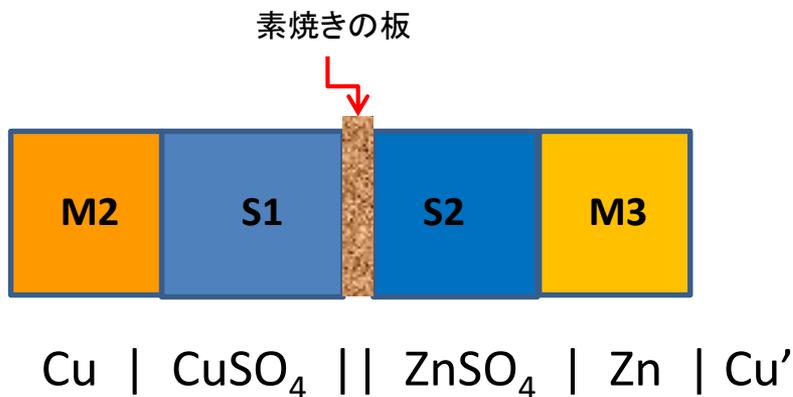
半電池

半電池

半電池反応

半電池反応

二つの半電池を組み合わせて電池を作る、、、、と



液絡(異なる組成のイオン伝導体が接触)

Liquid junction

電解質溶液

ここに電位差が発生してしまう

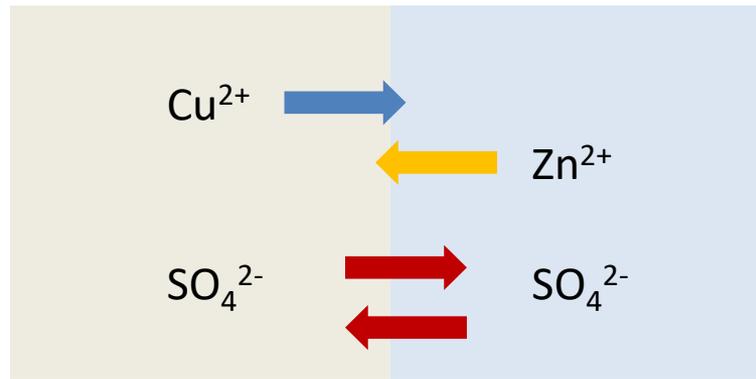
考えておかなければならないこと

## 液間電位差

Liquid junction potential

?

素焼きの板で何が起きているか？



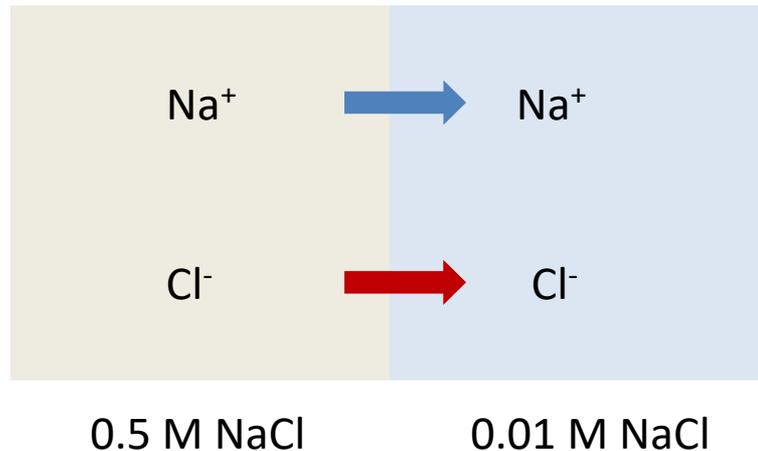
徐々に混じり合う

出来るだけゆっくり

液絡には、液間電位差が発生する

Liquid junction potential (l.j.p.)

液間電位差のもっとも簡単なケース



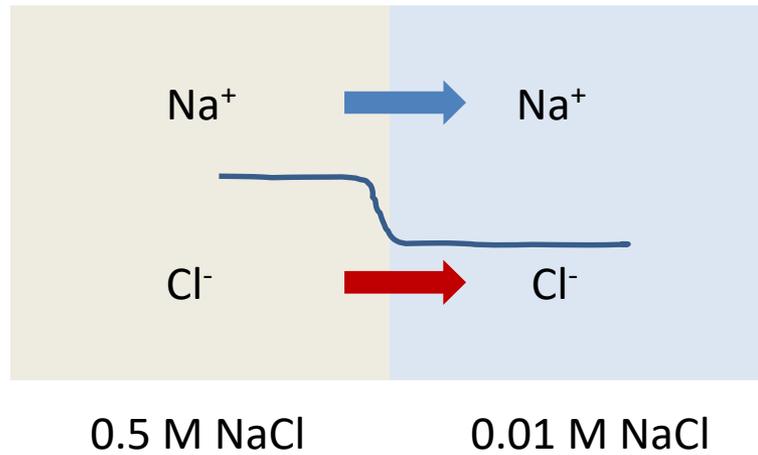
徐々に混じり合う

Na<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> は、独立に(ばらばらに)動こうとする

NaCl は水中では、(ほぼ)完全に Na<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> に解離している --- 電導率測定

先走るやつを引き留めるように液間電位差が発生

Liquid junction potential (l.j.p.)



## 液間電位差（異なる相間の電位差） — 測定できない

しかし、おおよその値なら、わかる

### 1. 理論

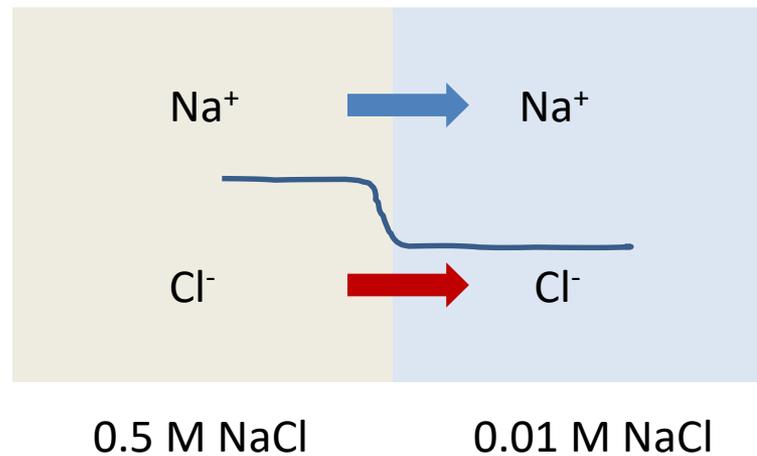
Planck の理論

Henderson の理論

数値計算

### 2. 実験

種類が同じで濃度が違うだけの場合は、  
Planck のモデル， Henderson のモデル  
の両方とも， 次の式に帰着



$$\Delta\phi = \phi(\text{II}) - \phi(\text{I}) = - \underbrace{\frac{D_{\text{Na}^+} - D_{\text{Cl}^-}}{D_{\text{Na}^+} + D_{\text{Cl}^-}} \frac{RT}{F}} \ln \frac{c_{\text{NaCl}}(\text{II})}{c_{\text{NaCl}}(\text{I})}$$

$$-8.86\text{E-}3 \text{ (V) at } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

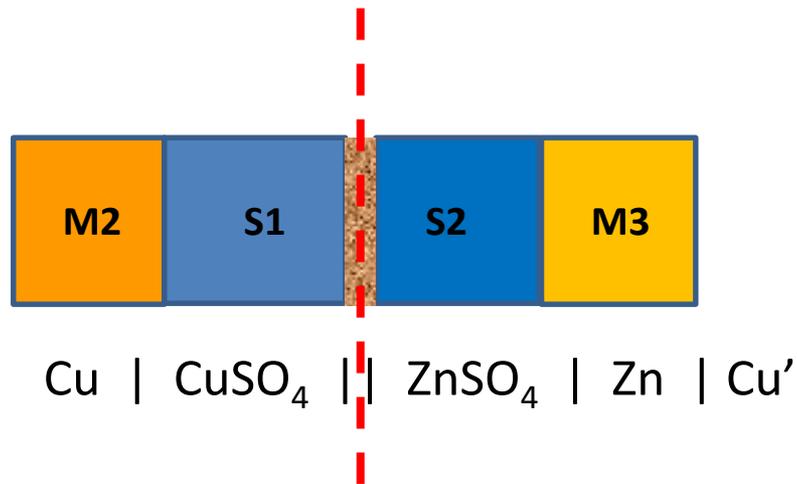
おおよそ -34.7 mV

液間電位差： 細かい話 ———— まあいいか???

(あとで、よくない場合を話す)

に目をつぶれば(または適切な工夫をすれば)

片方を決めて、それに対して起電力を測ると、多くの異なる半電池反応の序列を作ることができる。



## 標準電極電位

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Rd}_2}}{a_{\text{Rd}_1} a_{\text{Ox}_2}}$$

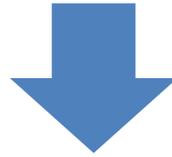
片方を標準水素電極にする

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

それに対して測った標準電位を標準電極電位と呼ぶ

「標準酸化還元電位」は慣用名

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Rd}_2}}{a_{\text{Rd}_1} a_{\text{Ox}_2}}$$



$$E = E_{\text{Ox}_1/\text{Rd}_1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Rd}_1}} - \underbrace{\left( E_{\text{Ox}_2/\text{Rd}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Rd}_2}} \right)}$$

$$E^0 = E_{\text{Ox}_1/\text{Rd}_1}^0 - \underbrace{E_{\text{Ox}_2/\text{Rd}_2}^0}$$

基準にする  
≡ 0

水素電極

さらに、標準状態なら

$$a_{\text{Ox}_2} \equiv a_{\text{Rd}_2} \equiv 1$$

# 標準電極電位

片方を標準状態にある水素電極（標準水素電極）にする

それを基準（点）として目的とする酸化還元対の電位を測定する

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

↑

標準水素電極に対して測った標準電位をこの酸化還元対 Ox/Rd の 標準電極電位と呼ぶ

あたかも、片方の電極が持つ固有の特性であるかのように  
(実際には電池の端子間電圧なのだが)

「標準酸化還元電位」は慣用名



Plimsoll プリムソル

# Plimsoll mark 満載喫水線

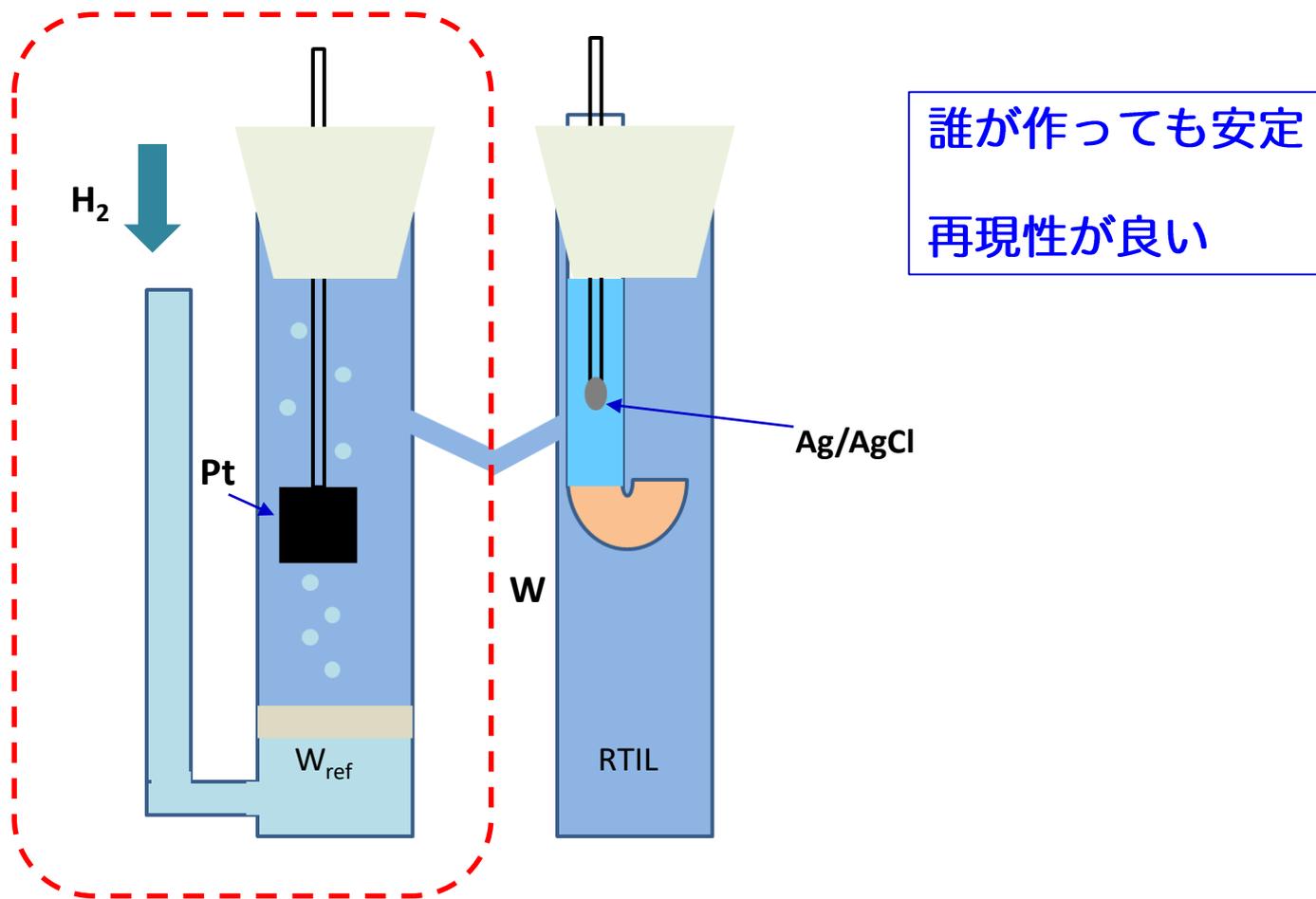


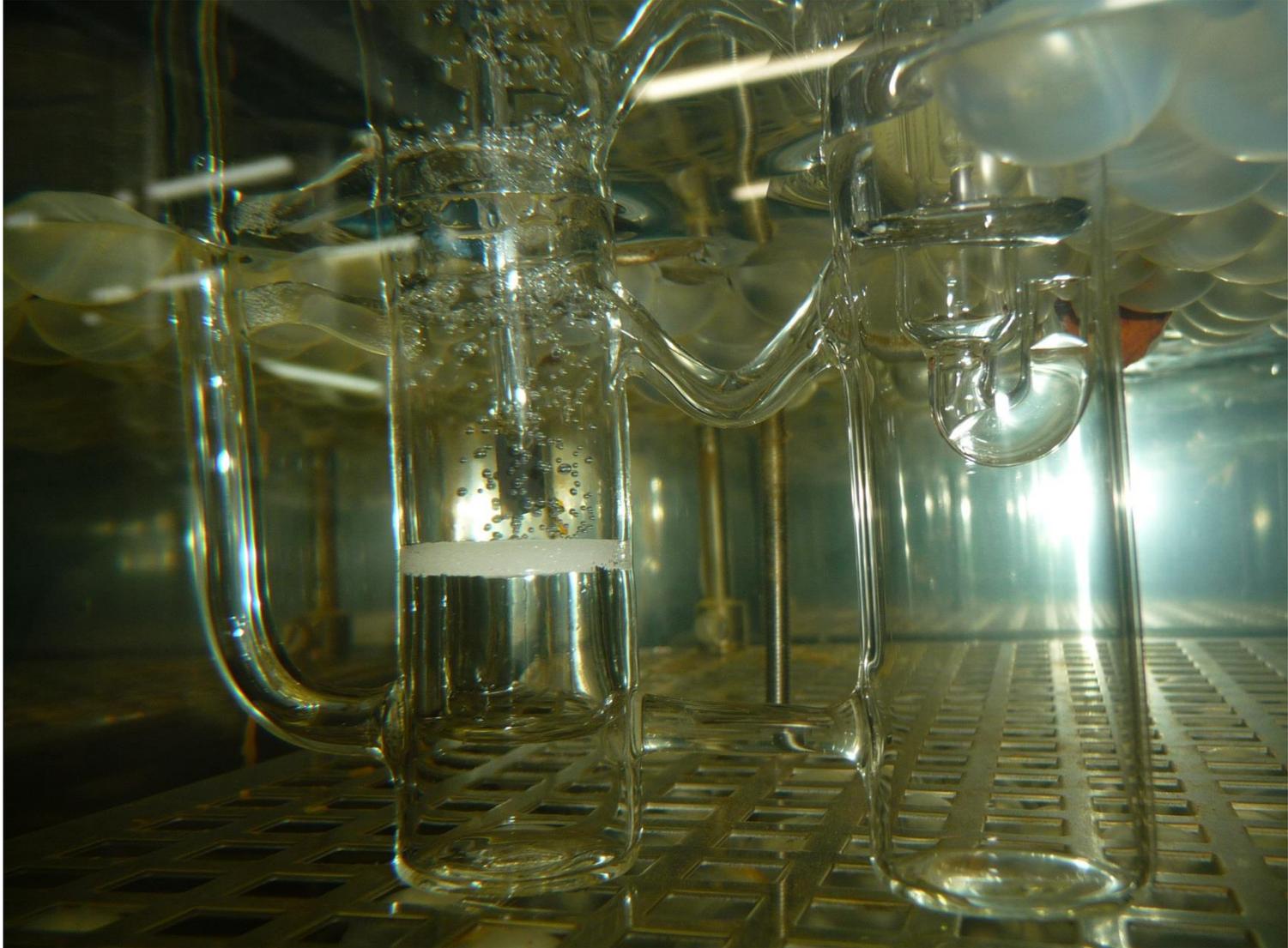
この記号の考案者 Samuel Plimsoll

# 基準に用いる半電池 : 水素電極



$$E^0 \equiv 0 \text{ V}$$





標準水素電極 (Normal hydrogen electrode, standard hydrogen electrode)の電位を 0 V として、標準状態にある別の酸化還元対のそれに対する電位を標準電極電位という。

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

片方の電極に注目することができる

もう片方は、いつも一定電位

液間電位差は、しばし、「忘れておく」

あるいは、その大きさを見積もって補正

種々の半電池反応の標準電極電位を並べる、比較する

還元対が金属である場合、 $E^{\ominus}$  の序列はイオン化傾向と一致  
そのより定量的な尺度

片方の電極での反応に注目している(ように見える)



液間電位差

半電池反応



いわゆる Nernst式 (ネルンスト式)

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

標準電極電位

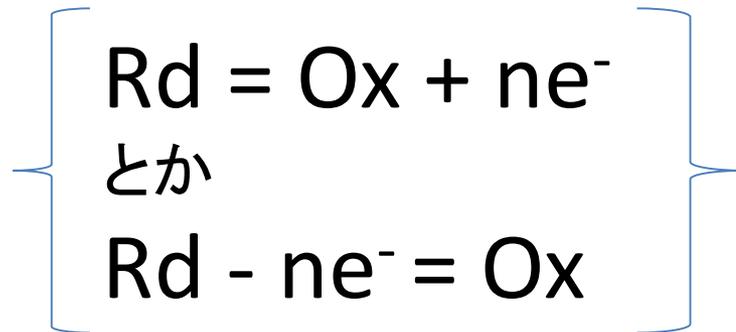
ネルンスト式を書き表すときの符号の約束

酸化還元対 Ox と Rd 間の  $n$  電子が移動する半電池反応



に対して

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



とは書かない決まり(国際純粋応用化学連合)

付表 4 水溶液中での標準電極電位(25 °C)

A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Eds., "Standard Potentials in Aqueous Solution," Marcel Dekker(1985)より引用.

(a)は玉虫伶太著,『電気化学 第2版』,東京化学同人(1991)より引用.

・現在のIUPACの規約では,標準状態は,気体においては10<sup>5</sup> Paを指すが,この表の電位は,1気圧(101325 Pa)における値である.

・物質名のあとの括弧書きは,sが固体,lが液体,gが気体,aqが溶存状態を表す,その他の括弧内は固体の結晶名を示す,イオン式で表したものはすべて水和状態にある.常温での状態が自明のものについては省略した.

電極反応	E°[V](対 SHE)
Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Li	-3.045
Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Rb	-2.925
K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ K	-2.925
Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Cs	-2.923
Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ba	-2.92
Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Sr	-2.89
Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ca	-2.84
Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Na	-2.714
La <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ La	-2.52 <sup>a)</sup>
Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mg	-2.37 <sup>a)</sup>
Y <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Y	-2.37 <sup>a)</sup>
Ce <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Ce	-2.34
1/2H <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> ⇌ H <sup>-</sup>	-2.25
Be <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Be	-1.97
Np <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Np	-1.79
Zr <sup>4+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ Zr	-1.70
Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Al	-1.67
U <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ U	-1.66
Ti <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ti	-1.63
Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mn	-1.18
V <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ V	-1.13
Nb <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Nb	-1.1
SiO <sub>2</sub> (quartz) + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ Si + 2H <sub>2</sub> O	-0.909
B(OH) <sub>3</sub> (aq) + 3H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ B + 3H <sub>2</sub> O	-0.890
Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn	-0.7626
Ga <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Ga	-0.529
U <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ U <sup>3+</sup>	-0.52
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (aq) + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ P(white) + 2H <sub>2</sub> O	-0.508
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (aq) + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (aq) + H <sub>2</sub> O	-0.499
Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0.44
Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Cr <sup>2+</sup>	-0.424
Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cd	-0.4025
Tl <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Tl <sup>2+</sup>	-0.37
PbSO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.3505
Eu <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Eu <sup>2+</sup>	-0.35
In <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ In	-0.3382
Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Tl	-0.3363
Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Co	-0.277

電極反応	E°[V](対 SHE)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq) + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (aq) + H <sub>2</sub> O	-0.276
PbCl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb + 2Cl <sup>-</sup>	-0.268
Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ni	-0.257
V <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ V <sup>2+</sup>	-0.255
As + 3H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ AsH <sub>3</sub> (g)	-0.225
Mo <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Mo	-0.2
CuI + e <sup>-</sup> ⇌ Cu + I <sup>-</sup>	-0.182
AgI + e <sup>-</sup> ⇌ Ag + I <sup>-</sup>	-0.1522
Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Sn(white)	-0.136
Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb	-0.1251
WO <sub>3</sub> (s) + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ⇌ W + 3H <sub>2</sub> O	-0.090
P(white) + 3H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ PH <sub>3</sub> (g)	-0.063
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Hg + 2I <sup>-</sup>	-0.0405
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub>	0.000
CuBr + e <sup>-</sup> ⇌ Cu + Br <sup>-</sup>	0.033
AgBr + e <sup>-</sup> ⇌ Ag + Br <sup>-</sup>	0.0711
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.080
CuCl + e <sup>-</sup> ⇌ Cu + Cl <sup>-</sup>	0.121
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Hg + 2Br <sup>-</sup>	0.13920
S(rhombic) + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> S(aq)	0.144
Sn <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Sn <sup>2+</sup>	0.15
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (aq) + H <sub>2</sub> O	0.158
Cu <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Cu <sup>+</sup>	0.159
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.16
ReO <sub>2</sub> (orthorhombic) + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ Re + 2H <sub>2</sub> O	0.22
AgCl + e <sup>-</sup> ⇌ Ag + Cl <sup>-</sup>	0.2223
HAsO <sub>2</sub> (aq) + 3H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ As + 2H <sub>2</sub> O	0.248
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>	0.26816
VO <sup>2+</sup> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ V <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O	0.337
ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 7e <sup>-</sup> ⇌ Re + 4H <sub>2</sub> O	0.34
Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu	0.340
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	0.3610
2H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (aq) + 2H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	0.400
Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Cu	0.520
I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2I <sup>-</sup>	0.5355
Cu <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ CuCl	0.559
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (aq) + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ HAsO <sub>2</sub> (aq) + H <sub>2</sub> O	0.560
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.56
S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (aq)	0.569
PdCl <sub>2</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pd + 4Cl <sup>-</sup>	0.64
Cu <sup>2+</sup> + Br <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ CuBr	0.654
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Ag + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.654
O <sub>2</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	0.695
PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pt + 4Cl <sup>-</sup>	0.758

電極反応	$E^\circ$ [V] (対 SHE)
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.7960
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7991
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuI}$	0.861
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0.9110
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.915
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.957
$\text{PtO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$	0.980
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.996
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1.055
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.055
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.151
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.181
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2$	1.188
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.195
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.201
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.297
$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.35
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.3583
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.36
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.468
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.478
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.5
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.52
$\text{HClO}(\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	1.630
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1.674
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.698
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.70
$\text{Ce}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$	1.72
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.763
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	1.96
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2.075
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.87
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HF}(\text{aq})$	3.053

$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.151
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.181
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2$	1.188
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.195
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.201
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.297
$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.35
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.3583
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.36
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.468
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.478
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.5
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.52
$\text{HClO}(\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	1.630
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1.674
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.698
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.70
$\text{Ce}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$	1.72
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.763
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	1.96
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2.075
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.87

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000
$\text{CuBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Br}^-$	0.033
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.0711
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.080
$\text{CuCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0.121
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0.13920
$\text{S}(\text{rhombic}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	0.144
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	0.158
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.159
$\text{UO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$	0.16
$\text{ReO}_2(\text{orthorhombic}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.22
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.2223
$\text{HAsO}_2(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.248
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.26816
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.337
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.34
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.340
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.3610
$2\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.400
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.520
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.5355
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}$	0.559

# 標準電極電位の大切さ

電池を作るだけではない

酸化還元反応の方向を知るために、欠かせない。

どちらがどちらを酸化するか、還元するか、を知る。

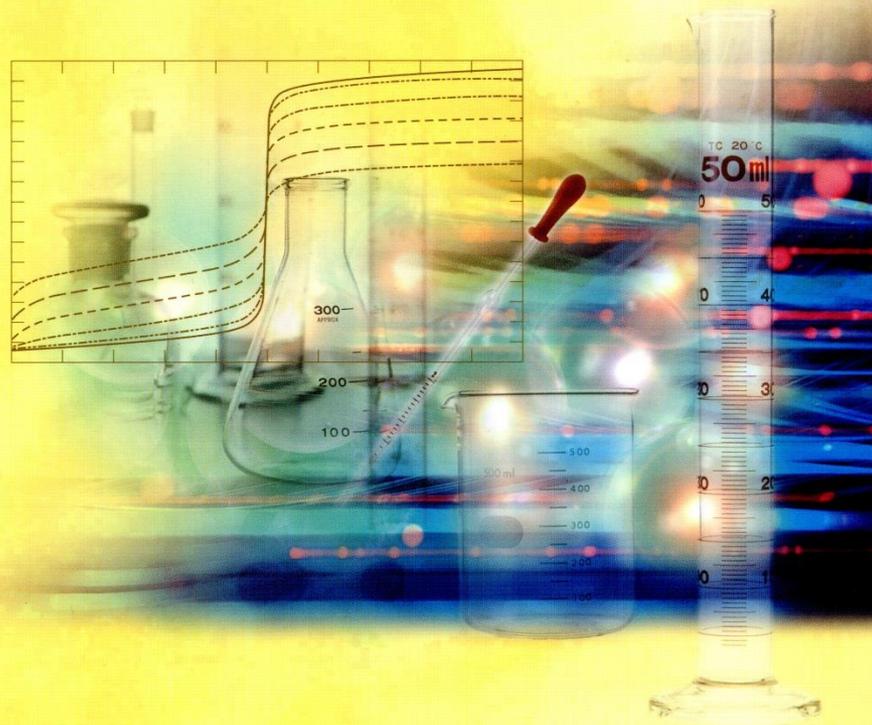
標準電極電位が低いものは、より正のものを還元し、自分は酸化される

標準電極電位が高いものは、より負のものを酸化し、自分は還元される

# 分析化学の基礎

## — 定量的アプローチ —

岡田 哲男・垣内 隆・前田 耕治 著



化学同人

2012年11月15日

第2刷  
誤植修正済み  
2700円＋税