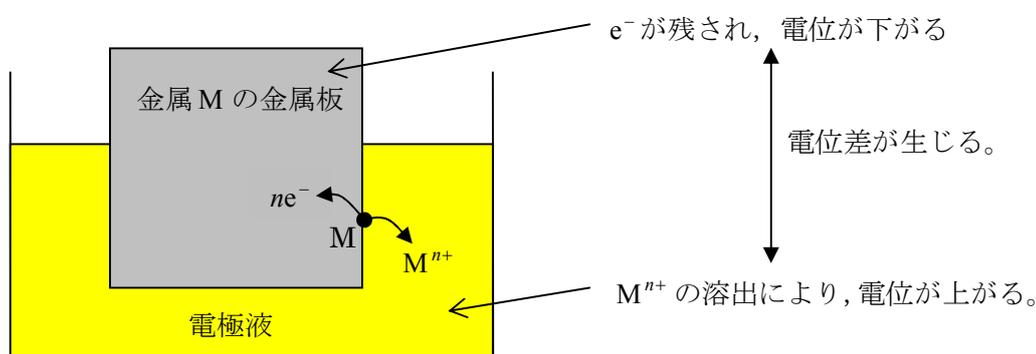


電極電位（還元電位）とイオン化傾向

半電池（単電極）

金属 M の金属板をその金属の塩の水溶液に浸すと、
 金属 M から陽イオン M^{n+} が溶出すると同時に電子 e^- は金属板に取り残され、
 やがて、 $M \rightleftharpoons M^{n+}(\text{溶液}) + ne^-(\text{金属板})$ の平衡状態になる。
 このとき、陽イオンが過剰の溶液と電子が過剰の金属板ができるので、
 両者の間に電位差が生じ、全体が、起電力をもつが電流は取り出せない、1つの電池となる。
 この電池を半電池（単電極）といい、これにもう1つ別の半電池をつなぐと、
 はじめて完全な電池になり、外部に電流を取り出すことができる。



半電池の起電力とイオン化傾向の比較

イオン化傾向が大きい金属の半電池ほど、金属イオンが溶出しやすいので、起電力が大きい。
 よって、その起電力を測定することで金属のイオン化傾向を比較することができる。
 しかし、このとき注意しなければならないことがある。
 金属板と溶液との間の電位差の大きさは、金属板からの金属イオンの溶出量によるが、
 その溶出量は、 $M(\text{金属板}) \rightleftharpoons M^{n+}(\text{水溶液中}) + ne^-(\text{金属板})$ の平衡により、
 金属塩の溶液中の金属イオン (M^{n+}) の濃度の影響を受ける。
 したがって、構成が同じ半電池であっても、溶液中の金属イオン濃度が高い半電池は、
 低い半電池に比べ金属イオンの溶出量が少ないため、起電力が小さい。
 よって、金属のイオン化傾向の比較を行う場合、
 溶液中の金属イオンの濃度を等しくした上で金属板を溶液に浸さなければならない。
 通常は、金属イオン濃度を 1mol/L にした水溶液を使う。

補足 1 : ダニエル電池の起電力を大きくする工夫

負極の電極液 ZnSO_4 の濃度を小さくし、正極の電極液 CuSO_4 の濃度を大きくすると、
Zn は溶けやすくなり、Cu は析出しやすくなるので、電池の起電力が大きくなる。

補足 2 : 濃淡電池

構成が同じ半電池であっても、電極液の濃度が大きく異なると、

$\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^{n+}(\text{溶液}) + n\text{e}^{-}(\text{金属板})$ の平衡の片寄り方が違ってくるので、

それらをつなぐことで電池にすることができる。これを利用した電池を濃淡電池という。

このとき、電極液の濃度がより高い方は、金属イオンが溶出しにくいいため、正極に、
電極液の濃度がより低い方は、金属イオンが溶出しやすいため、負極になる。

例

銀の濃淡電池

電極：銀

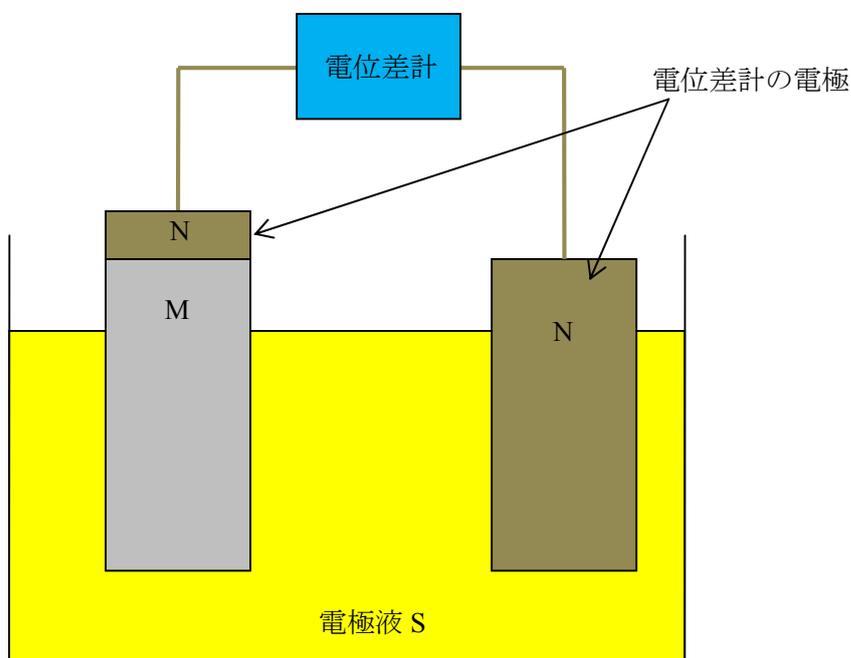
電極液：硝酸銀水溶液（負極 0.1mol/L，正極 1.0mol/L）

負極の反応； $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^{+} + \text{e}^{-}$

正極の反応； $\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}$

半電池の起電力を電位差計で測定することはできない

金属板と電極液の電位差（起電力）を測定するとき、電位差計を使うと、
下図のような閉回路ができる。



回路の導線も金属 N とし、電流がこの閉回路を流れているとき、電極液 S に対する電極 M と電極 N の電位をそれぞれ V_{SM} 、 V_{SN} 、金属 M と金属 N の接触部分の金属 M に対する金属 N の電位（接触電位）を V_{MN} 、電位差計で測定した電位差を V とすると、 $V = V_{SM} + V_{MN} - V_{SN}$ が成り立つ。一般に、金属間の接触電位差 V_{MN} は、電極と電極液の間の電位差に比べて小さいから、 $V = V_{SM} + V_{MN} - V_{SN} \approx V_{SM} - V_{SN}$ となる。よって、電位差計で測定したのは半電池の電極と電位差計の電極の電位差であり、半電池の起電力ではない。ゆえに、電位差計で半電池の起電力を測定することはできない。

基準電極との電位差を測定することで半電池の起電力を比較することは可能

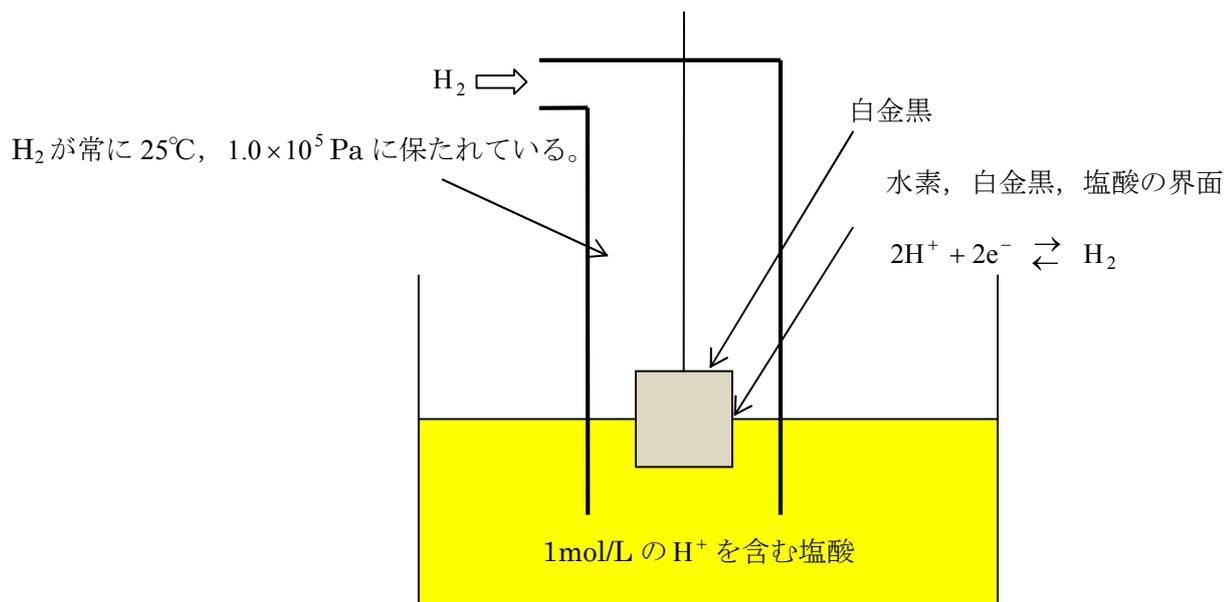
ならば、ある半電池の電極を基準（0 V）とし、半電池の起電力を相対的に表せばよい。そこで、基準となる電極、すなわち標準電極に選ばれたのが水素電極である。

水素電極

- 25°C、 1.0×10^5 Pa の水素、1 mol/L の H^+ を含む塩酸、白金黒（ハッキンコク）から成る。
- 水素、塩酸、白金黒の界面では、白金黒が触媒となって、



- 白金黒は極めて微細な白金粒子で、その表面積の大きさ故、触媒活性が極めて高い。



半電池の起電力の相対値（酸化還元電位）の測定

標準電極の電極液と試験電極の電極液を塩橋で連結してから電極の電位差を測定する。
 こうして測定された試験電極 M の電位を M の電極電位という。

塩橋とそのはたらき

塩橋とは、化学電池の放電や電気分解において、2つの溶液を混合させることなく電氣的に連結させるために用いる装置のことをいう。

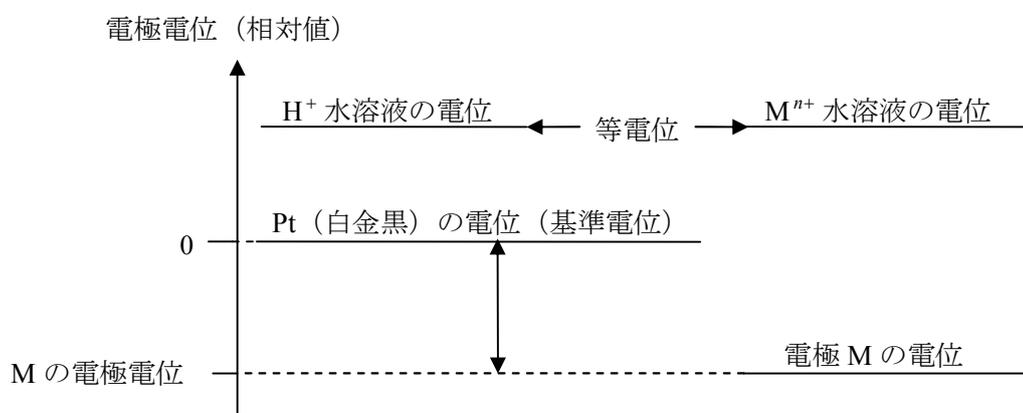
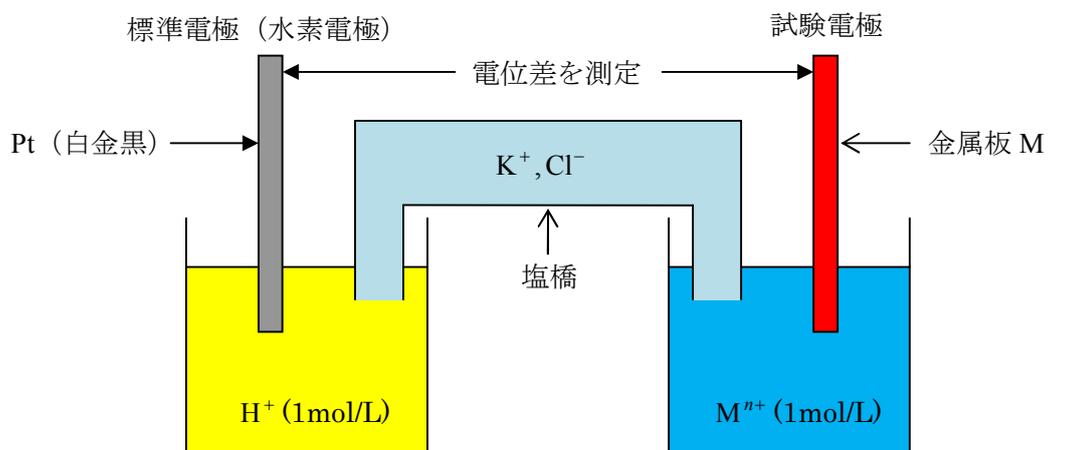
水溶液中の電流は陽イオンの陰極への、陰イオンの陽極への移動により生じる。

これらのイオンは水和しており（水和イオン）、水の抵抗を受けながら移動する。

このときの水和イオンの移動のしやすさは、水和イオンの大きさと電荷密度による。

大きさが大きく電荷密度が小さい水和イオンの場合は移動しにくく、逆の場合は移動しやすい。そのため、標準電極と試験電極の電極液を素焼き板で仕切っただけの場合、陽イオンと陰イオンの移動速度の大きさの差が顕著に異なると、素焼き板をはさんで電極液間に電位差が生じ、電極電位を正確に測定できない。

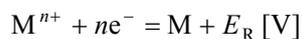
しかし、たとえば KCl のように、陽イオン K^+ と陰イオン Cl^- の移動のしやすさがほぼ等しい塩の水溶液をゼラチンや寒天で固め、それを塩橋に用いれば、 K^+ と Cl^- が電流の担体となるので、電極液間の電位差をほぼなくすることができる。



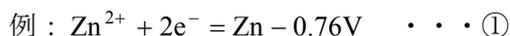
電極電位の見方

見方 1

電極 M の試験電極（電極液の $[M^{n+}] = 1 \text{ mol/L}$ ）の電位（電極電位）を E_R [V] とすると、



$E_R < 0$ の場合



試験電極 M の電位が水素電極の電位より小さい場合であり、

水素電極より負の電荷を帯びやすいことを意味する。

よって、以下のことが言える。

- ・ M は H よりイオン化傾向が E_R [V] だけ大きい。
- ・ 標準水素電極より還元反応 ($M^{n+} + ne^- \rightarrow M$) が起こりにくい。
- ・ M を負極、H を正極とする電池ができる。

$E_R > 0$ の場合



試験電極 M の電位が水素電極の電位より大きい場合であり、

水素電極より正の電荷を帯びやすいことを意味する。

よって、以下のことが言える。

- ・ M は H よりイオン化傾向が E_R [V] だけ小さい。
- ・ 標準水素電極より還元反応 ($M^{n+} + ne^- \rightarrow M$) が起こりやすい。
- ・ M を正極、H を負極とする電池ができる。

見方 2

$E_R > 0$ であるほど、 $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ の反応が起こりやすく、

$E_R < 0$ であるほど、 $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ の反応が起こりにくい。

したがって、 E_R は、水素電極を基準にした各電極の還元反応力の指標であり、還元電位と呼ばれる。

電極電位（還元電位） E_R を用いて酸化還元反応の方向性を決めることができる。

たとえば、

$Cu + Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Zn$ が正しいのか、 $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ が正しいのかについては、

$Cu + Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Zn$ の場合

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ と $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ の組み合わせであり、

①より、 $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ の反応推進力は、 -0.76 V

②より、 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ の反応推進力は、 -0.34 V

よって、全体の還元反応推進力は $-0.76 + (-0.34) = -1.1V < 0$ だから、反応が起こりにくい。

$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ の場合

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ と $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ の組み合わせであり、

①より、 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ の推進力は、 $-(-0.76) = 0.76 \text{ V}$

②より、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ の推進力は、 0.34 V

よって、全体の還元反応推進力は $0.76 + 0.34 = 1.1 \text{ V} > 0$ だから、反応が起こりやすい。

また、 1.1 V は、 Cu と Zn の半電池をつないだ電池の最大電圧、すなわち起電力である。

補足

$\text{M} = \text{M}^{n+} + n\text{e}^- + E_0 [\text{V}]$ で定義される電位 E_0 を酸化電位と呼ぶ。