

## 電気化学便覧 第6版をご利用の皆様へ

平素より電気化学便覧をご利用有り難うございます。

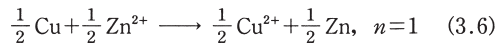
このたび、第6版で大幅改訂を行ったさい、水溶液中の標準酸化還元電位などに関するデータが手違いにより抜け落ちておりました。このデータは電気化学分野でもっとも基本のものの一つであります。以下に第5版の関連する3.1.1項を掲載します。この中の“表3.1 水溶液中の標準電極電位”がこれに対応します。必要に応じてご活用いただけたらと思います。

ご利用の皆様にご迷惑をおかけしましたことを心よりお詫びいたします。

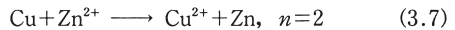
電気化学便覧 第6版 編集委員長

太田 健一郎

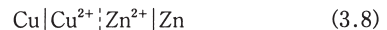
もし電池反応を



または

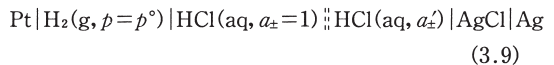


のように逆向きを書くとき、電池の図式は

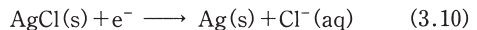


となり、電池の電位差は負となる。電池の図式はどちらの向きにも書くことができ、図式の書き方によって電位差は正にも負にもなる。

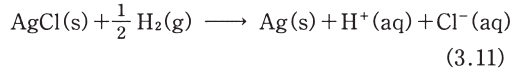
(ii) 電極電位 ある電極の電極電位は左側の電極が標準水素電極で右側の電極がその電極である電池の起電力として定義される。例えば、銀-塩化銀電極 ( $\text{Cl}^-$ (aq) | AgCl | Ag) の場合、電池は



で、 $p^\circ$  は標準圧力である。起電力が電極電位を表すように電池を記述するには、標準水素電極を必ず左側に書かなければならない。また、電池(3.9)で  $a_{\pm}'(\text{HCl}) \neq a_{\pm}(\text{HCl})$  の場合には液間電位差をゼロにするための液絡が必要である。銀-塩化銀電極で起こる反応は



全体の電池反応は



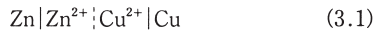
である。もし電池(3.9)で  $a_{\pm}'(\text{HCl})=1$  であれば、この電池の起電力は銀-塩化銀電極の標準電極電位  $E^\circ$  に等しい。

$\text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$  の標準電極電位は、標準圧力  $p^\circ=10^5 \text{ Pa}$  (1 bar) の場合、298.15 K で  $E^\circ=+0.22217 \text{ V}$  である。1982年以前に広く用いられた標準圧力  $p^\circ=101325 \text{ Pa}$  (=1 atm) では、この電極の標準電位は0.17 mV だけ高くなる。一般に、凝縮相のみを含む任意の電極について、標準圧力の新旧による標準電極電位の間に次の関係

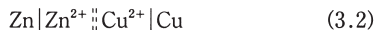
### 3.1.1 界面電気化学平衡

#### a. 標準電極電位

(i) ガルバニ電池における電位差と起電力 ガルバニ電池は図式で、例えば(3.1)のように表される。

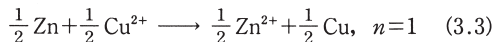


縦線(|)は異相間の境界、縦破線(⋮)は混合しうる液体間の液絡である。塩橋の挿入などによって液絡の液間電位差がゼロと見なし得る場合には、(3.2)のように縦二重破線(⋮⋮)を用いる。

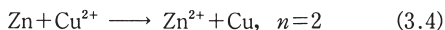


電池の電位差 ( $\Delta V$ ,  $U$  または  $E$ ) は右側の電極の導線の電位から左側の電極の導線 (左右の導線は同種の金属とする) の電位を差し引いた値と符号および大きさが等しい。一方、電池の起電力 (emf,  $E$ ) は、すべての局所的な電荷移動平衡および化学平衡が成立した状態で電池に流れる電流がゼロである場合の電池の電位差である。電位差も起電力もよく記号  $E$  で表されるために注意が必要である。

電池反応とは、正電荷が電池内を左から右へ (外部回路を右から左へ) 流れるときに電池内で起こる全化学反応で、電池(3.1)では



または



である。電池(3.1)の電位差は  $([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}])$  が極端に小さい場合を除いて正で、電池の両極を導線で結ぶと、この反応が自発的に起こる。ここで、電池反応の標準ギブズエネルギー変化  $\Delta G^\circ$ 、熱力学平衡定数  $K$ 、標準起電力  $E^\circ$  の間には、次の関係がある。

$$E^\circ = -\Delta G^\circ/nF = (RT/nF) \ln K \quad (3.5)$$

表 3.1 水溶液中の標準電極電位  $E^\circ$  (25°C) (1)

電極反応	$E^\circ/V$	電極反応	$E^\circ/V$
$\text{Ac}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ac}$	-2.13	$\text{HCOOH}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCHO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	0.034
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.691	$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.044
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0.31	$\text{C} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g})$	0.132
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.1522	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCHO}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.197
$\text{AgCN} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017	$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.206
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-0.017	$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.209
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.0711	$\text{HCHO}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$	0.232
$\text{AgSCN} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{SCN}^-$	0.0895	$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.311
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.2223	$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.478
$\text{AgN}_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{N}_3^-$	0.2933	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	0.588
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0.342	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84
$\text{AgIO}_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	0.354	$\text{CdS}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1.255
$\text{Ag}_2\text{SeO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{SeO}_3^{2-}$	0.363	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-0.943
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3(\text{aq})$	0.373	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.824
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0.4491	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{NH}_3(\text{aq})$	-0.622
$\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Ag} + \text{PO}_4^{3-}$	0.4525	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4025
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	0.47	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$	-0.3515
$\text{AgBrO}_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	0.546	$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}$	-2.34
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0.604	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.72
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0.654	$\text{Cf}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cf}$	-2.1
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{AgO} + 2\text{OH}^-$	0.739	$\text{Cf}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cf}$	-1.93
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7991	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.295
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	1.980	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0.374
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.310	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + 4\text{OH}^-$	0.421
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2.300	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0.622
$[\text{AlF}_6]^{3-} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2.067	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0.681
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.676	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.890
$\text{Am}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Am}$	-2.07	$\text{ClO}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	1.071
$\text{AmO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{AmO}_2^+$	1.59	$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	1.175
$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.72	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	1.181
$\text{Am}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Am}^{3+}$	2.62	$\text{ClO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2(\text{aq})$	1.188
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.68	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.201
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.67	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.3583
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3(\text{g})$	-0.225	$\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.396
$\text{HAsO}_2(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.248	$\text{Cl}_3^-(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Cl}^-$	1.4152
$\text{HAsO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.560	$2\text{HClO}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.630
$[\text{AuI}_2]^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{I}^-$	0.578	$\text{HClO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	1.674
$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{SCN}^-$	0.636	$\text{Cm}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cm}$	-2.06
$[\text{AuCl}_4]^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0.733
$[\text{AuCl}_2]^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{Cl}^-$	1.154	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.52	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0.058
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.83	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.92
$\text{B}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.890	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	-1.14
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.92	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.33
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.97	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.90
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.376	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.424
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	0.3172	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 4\text{OH}^-$	-0.13
$\text{Bi} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{BiH}_3(\text{g})$	-0.97	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.36
$\text{Bk}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bk}$	-2.01	$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2.923
$\text{Bk}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bk}^{3+}$	1.67	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0.898
$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{l}) + 4\text{OH}^-$	0.455	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0.44
$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	0.492	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.365
$\text{Br}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Br}^-$	1.0503	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.29
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.0652	$2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-0.22
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.0874	$\text{CuI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{I}^-$	-0.182
$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HBrO}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.447	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{NH}_3(\text{aq})$	-0.100
$2\text{HBrO}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.604	$\text{CuBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Br}^-$	0.033
$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.853	$\text{CuCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0.121
$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0.97	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.159
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$	-0.475	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.340
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOOH}(\text{aq})$	-0.199	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.520
$(\text{CN})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CN}^-$	(-0.176)	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}$	0.559

表 3.1 水溶液中の標準電極電位  $E^\circ$  (25°C) (2)

電極反応	$E^\circ/V$	電極反応	$E^\circ/V$
$\text{Es}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Es}$	-2.2	$\text{Mg}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.657
$\text{Es}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Es}$	-2.0	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.356
$\text{Eu}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-1.99	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.56
$\text{Eu}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0.35	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18
$\text{F}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2.153	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0.25
$\text{F}_2(\text{g}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.87	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0.05
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{HF}(\text{aq})$	3.053	$2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$	0.15
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} + 6\text{CN}^-$	-1.16	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0.56
$\text{FeS} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0.969	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.60
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.891	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.556	$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.5
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.361	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.70
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771	$\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 4\text{OH}^-$	-0.980
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	1.11	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-0.913
$\text{Fm}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fm}$	-2.37	$\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{MoO}_2 + 4\text{OH}^-$	-0.780
$\text{Fm}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Fm}$	-1.96	$\text{Mo}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0.2
$\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	-1.22	$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.008
$\text{Ga}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ga}^{2+}$	(-0.67)	$[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.725
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.529	$\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{aq})$	-0.092
$\text{Ga}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ga}$	(-0.45)	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.01
$\text{Gd}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Gd}$	-2.29	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$	0.1
$\text{HGeO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Ge} + 5\text{OH}^-$	-0.89	$\text{NH}_2\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$	0.42
$\text{GeO}_2(\text{hex}) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.019	$2\text{NH}_2\text{OH}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$	0.73
$\text{Ge}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ge}$	0.247	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.803
$\text{H}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}^-$	-2.25	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.835
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.0000	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{Hf}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Hf}$	(-1.70)	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.957
$\text{HfO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Hf} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.57	$\text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	0.996
$\text{HgS}(\text{black}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{l}) + \text{H}_2\text{S}$	-0.085	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.039
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{I}^-$	-0.0405	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2(\text{aq})$	1.07
$\text{HgO}(\text{red}) + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{l}) + 2\text{OH}^-$	0.0977	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1.357
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Br}^-$	0.13920	$2\text{NO}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1.363
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$	0.26816	$2\text{NO}(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.678
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$	0.613	$\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	1.77
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l})$	0.7960	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0.8535	$\text{Nb}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1.1
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0.9110	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.65
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0.257	$\text{Nd}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Nd}$	-2.32
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0.472	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72
$\text{I}_2(\text{s}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.5355	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 6\text{NH}_3(\text{aq})$	-0.476
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.536	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
$\text{HIO}(\text{aq}) + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.985	$\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	0.116
$2[\text{ICl}_2]^- + 2e^- \rightleftharpoons [\text{I}_2\text{Cl}]^- + 3\text{Cl}^-$	0.995	$\text{Ni}(\text{OH})_3 + e^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.48
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}$	1.195	$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	0.490
$2\text{ICl}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$	1.20	$\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2$	1.032
$2\text{ICl}_3(\text{s}) + 6e^- \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{s}) + 6\text{Cl}^-$	1.281	$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68
$\text{H}_5\text{IO}_6(\text{aq}) + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.603	$\text{Ni}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{Ni}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.977
$\text{In}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{In}$	-0.3382	$\text{Ni}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	2.08
$[\text{IrCl}_6]^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0.86	$\text{No}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{No}$	-2.5
$[\text{IrCl}_6]^{2-} + e^- \rightleftharpoons [\text{IrCl}_6]^{3-}$	0.867	$\text{No}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{No}$	-1.2
$\text{IrO}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ir} + \text{H}_2\text{O}$	0.870	$\text{Np}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Np}$	-1.79
$2\text{IrO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.926	$\text{Np}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Np}^{3+}$	0.18
$\text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Ir} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.926	$\text{NpO}_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2^+$	1.236
$\text{Ir}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ir}$	1.156	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	-0.828
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925	$\text{HO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^-(\text{aq})$	-0.744
$\text{La}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{La}$	-2.38	$\text{O}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{O}_2^-(\text{aq})$	-0.33
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{OH}^-$	-0.0649
$\text{Lu}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Lu}$	-2.30	$\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2(\text{aq})$	-0.046
$\text{Md}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Md}$	-2.4	$\text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{OH}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$	0.184
$\text{Md}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Md}$	-1.7	$\text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{OH}^-$	0.20
$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.687	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.401

表 3.1 水溶液中の標準電極電位  $E^\circ$  (25°C) (3)

電極反応	$E^\circ/V$	電極反応	$E^\circ/V$
$O_2^- (aq) + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0.645	$RhO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Rh + H_2O$	0.81
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	0.695	$Rh_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Rh + 3H_2O$	0.88
$HO_2^- (aq) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	0.867	$[Ru(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Ru(NH_3)_6]^{2+}$	0.10
$H_2O_2(aq) + H^+ + e^- \rightleftharpoons OH(aq) + H_2O$	1.14	$Ru^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru^{2+}$	0.249
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229	$RuO_4^- + e^- \rightleftharpoons RuO_4^{2-}$	0.593
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	1.246	$RuO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ru + 2H_2O$	0.68
$HO_2(aq) + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	1.44	$[Ru(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Ru(CN)_6]^{4-}$	0.86
$O(g) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$	1.602	$RuO_4 + e^- \rightleftharpoons RuO_4^-$	0.99
$HO_2(aq) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.65	$RuO_4 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons RuO_2 + 2H_2O$	1.387
$H_2O_2(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.763	$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	-1.13
$OH + e^- \rightleftharpoons OH^-$	1.985	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0.936
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.075	$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	-0.576
$OH(aq) + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2.38	$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	-0.447
$O(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2.430	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_8^{2-} + 2H_2O$	-0.253
$OsO_2(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Os + 2H_2O$	0.687	$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HS_2O_4^- + 2H_2O$	-0.068
$OsO_4(aq) + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Os + 4H_2O$	0.84	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0.158
$[OsCl_6]^{2-} + e^- \rightleftharpoons [OsCl_6]^{3-}$	0.85	$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	0.174
$OsO_4(s) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons OsO_2(s) + 2H_2O$	1.005	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0.400
$H_3PO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons P(white) + 2H_2O$	-0.508	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S + 3H_2O$	0.500
$H_3PO_3(aq) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons P(white) + 3H_2O$	-0.502	$S_2O_8^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2SO_4$	0.569
$H_3PO_3(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_2 + H_2O$	-0.499	$(SCN)_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2SCN^-$	0.77
$4P(white) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons P_4H_2(g)$	-0.347	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	1.96
$H_3PO_4(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3(aq) + H_2O$	-0.276	$SbO_2^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Sb + 4OH^-$	-0.6389
$P(white) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	-0.063	$Sb + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons SbH_3(g)$	-0.510
$PbS + 2e^- \rightleftharpoons Pb + S^{2-}$	-0.954	$Sb_2O_3 + 12H^+ + 12e^- \rightleftharpoons 4Sb + 6H_2O$	0.1504
$PbO(red) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2OH^-$	-0.580	$2Sb_2O_3 + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 4H_2O$	0.699
$Pb_3(PO_4)_2 + 6e^- \rightleftharpoons 3Pb + 2PO_4^{3-}$	-0.557	$Sb_2O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Sb_2O_4 + H_2O$	1.055
$PbCO_3 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + CO_3^{2-}$	-0.509	$Sc^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sc$	-2.03
$PbI_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2I^-$	-0.365	$Se + 2e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$	-0.670
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0.3505	$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Se + 6OH^-$	-0.357
$PbBr_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2Br^-$	-0.280	$Se + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se(g)$	-0.082
$PbCl_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2Cl^-$	-0.268	$SeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + 2OH^-$	0.031
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.1263	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	0.739
$PbO_2(\alpha) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons PbO(red) + 2OH^-$	0.249	$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1.151
$PbO_2(\alpha) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.468	$SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Si + 6OH^-$	-1.69
$PbO_2(\alpha) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1.698	$[SiF_6]^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Si + 6F^-$	-1.37
$[PdCl_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pd + 4Cl^-$	0.64	$SiO_2(quartz) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Si + 2H_2O$	-0.909
$Pd(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pd + 2H_2O$	0.897	$SiO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Si + H_2O$	-0.808
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$	0.915	$Si + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons SiH_4$	-0.143
$PdO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pd^{2+} + 2H_2O$	1.194	$Sm^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sm$	-2.30
$Pd(OH)_4 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Pd + 4H_2O$	1.228	$Sm^{3+} + e^- \rightleftharpoons Sm^{2+}$	-1.55
$Pd(OH)_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pd(OH)_2 + 2H_2O$	1.258	$Sn + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons SnH_4$	-1.07
$PdO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PdO + H_2O$	1.263	$[SnF_6]^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Sn + 6F^-$	-0.25
$Po^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Po$	0.368	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.1375
$PoO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Po + 3H_2O$	0.748	$SnO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SnO + H_2O$	0.088
$PoO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PoO_3^{2-}$	1.477	$SnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2H_2O$	0.125
$[PtCl_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0.758	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.15
$PtO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pt + H_2O$	0.980	$SnO_3^{2-} + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} + 3H_2O$	0.849
$[PtCl_6]^{4-} + 2e^- \rightleftharpoons [PtCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	0.726	$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	-2.89
$PtO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PtO + H_2O$	1.045	$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2Ta + 5H_2O$	-0.81
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	1.188	$TcO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Tc + 2H_2O$	0.272
$Pu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Pu$	-2.00	$Tc^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Tc$	0.400
$Pu^{4+} + e^- \rightleftharpoons Pu^{3+}$	1.01	$TcO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons TcO_2 + 2H_2O$	0.738
$PuO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons PuO_2^+$	1.016	$Te_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2Te^{2-}$	-1.445
$PuO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons Pu^{4+} + 2H_2O$	1.04	$Te + 2e^- \rightleftharpoons Te^{2-}$	-1.143
$Ra^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ra$	-2.916	$Te + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Te(aq)$	-0.740
$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	-2.924	$TeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons TeO_3^{2-} + 2OH^-$	0.07
$ReO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Re + 2H_2O$	0.22	$TeO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Te + 2H_2O$	0.5213
$ReO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons Re + 4H_2O$	0.34	$H_2TeO_4 + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Te^{4+} + 4H_2O$	0.926
$ReO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons ReO_2 + 2H_2O$	0.51	$ThO_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Th + 4OH^-$	-2.56
$ReO_4^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ReO_3 + H_2O$	0.768	$Th^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Th$	-1.83
$Rh^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Rh$	0.758	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1.63

表 3.1 水溶液中の標準電極電位  $E^\circ$  (25°C) (4)

電 極 反 応	$E^\circ/V$	電 極 反 応	$E^\circ/V$
TiO(s) + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ti + H <sub>2</sub> O	-1.306	V <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ V <sup>2+</sup>	-0.255
[TiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ Ti + 6F <sup>-</sup>	-1.191	VO <sup>2+</sup> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ V <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O	0.337
TiO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ti <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	-0.666	HV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O	0.542
Ti <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ti <sup>2+</sup>	-0.369	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 6H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2VO <sup>2+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	0.958
TiO <sup>2+</sup> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ti <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O	0.100	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O + 6e <sup>-</sup> ⇌ W + 8OH <sup>-</sup>	-1.074
Tl <sub>2</sub> S + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Tl + S <sup>2-</sup>	-0.90	WO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ W + 2H <sub>2</sub> O	-0.119
TlH(s) + e <sup>-</sup> ⇌ Tl + I <sup>-</sup>	-0.752	WO <sub>3</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ⇌ W + 3H <sub>2</sub> O	-0.090
TlBr(s) + e <sup>-</sup> ⇌ Tl + Br <sup>-</sup>	-0.658	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2WO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	-0.031
TlCl(s) + e <sup>-</sup> ⇌ Tl + Cl <sup>-</sup>	-0.5568	2WO <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ W <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	-0.029
TlOH(s) + e <sup>-</sup> ⇌ Tl + OH <sup>-</sup>	-0.343	Y <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Y	-2.37
Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Tl	-0.3363	Yb <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Yb	-2.22
Tl(OH) <sub>3</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ TlOH + 2OH <sup>-</sup>	-0.05	Yb <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Yb <sup>2+</sup>	-1.05
Tl <sup>3+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Tl <sup>+</sup>	1.25	ZnS(wurtzite) + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn + S <sup>2-</sup>	-1.44
U <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ U	-1.66	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn + 4OH <sup>-</sup>	-1.285
U <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ U <sup>3+</sup>	-0.52	Zn(OH) <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn + 2OH <sup>-</sup>	-1.246
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.163	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn + 4NH <sub>3</sub> (aq)	-1.04
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	0.273	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn	-0.7626
UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 4H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	0.38	Zr <sup>4+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ Zr	-1.55
V <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ V	-1.13	ZrO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ Zr + 2H <sub>2</sub> O	-1.45

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

があり、その差は多くの場合無視できる。

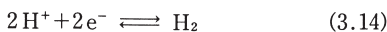
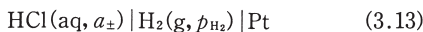
$$E^\circ(101325\text{ Pa}) = E^\circ(10^5\text{ Pa}) + 0.17\text{ mV} \quad (3.12)$$

表 3.1 に示した標準電極電位は、標準圧力が  $p^\circ = 101325\text{ Pa}$  (=1 atm) の場合の値である。

**b. 水溶液用の基準電極**

電極電位の測定で基準となる電極を基準電極(reference electrode) といい、参照電極、照合電極などということもある。基準電極には、1) 電極反応が可逆で、電極電位はネルンスト式に従う、2) 電位が時間的に安定である、3) 電流が流れても電極電位の変化は微小で、電流を切れば電位は元に戻る、4) 温度変化に履歴現象を示さない、5) 第 2 種電極の場合には固相(例えば銀-塩化銀電極における塩化銀)の溶解度が小さい、などの条件が要求される。

(i) **水素電極** 水溶液において最も基本的な基準電極は標準水素電極 (standard hydrogen electrode, SHE, NHE と略記した文献もある。) で、この電極の電位をすべての温度でゼロと規定し、これを基準として他の電極の電位を測定 (記述) する。水素電極の構成と電極反応は



で表されるが、標準水素電極は  $p_{\text{H}_2} = p^\circ$ ,  $a_{\pm}(\text{HCl}) = 1$  の場合である。水素電極の平衡電極電位は次式で与えられる。

$$E = E^\circ + (RT/2F) \ln\{a_{\text{H}^+}^2 / (p_{\text{H}_2}/p^\circ)\} \quad (3.15)$$

$E^\circ$  は規約により 0V, また水素ガス分圧  $p_{\text{H}_2}$  (Pa 単位) は次式で求められる。

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{気圧計}} - p_{\text{H}_2\text{O}} + 4.0\text{ h} \quad (3.16)$$

ここで、 $p_{\text{気圧計}}$  は気圧計の読み、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$  は水の蒸気圧で、 $h$  は水素電極の水素噴出口の水面下の深さ (mm) である。

一般に水素電極は電位の再現性が良く、基準電極、pH 測定などで最も基本となる電極である。しかし次のような溶液では使用できない: 1) 酸化剤 (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>3+</sup> など) を含む溶液, 2) 還元されて電極面に析出する金属 (Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, Tl) のイオンや還元性物質 (ヒドラジン, ホルムアルデヒドなど) を含む溶液, 3) 吸着性物質 (CN<sup>-</sup>, 硫黄を含む化合物, コロイド状不純物, タンパク質など) を含む溶液。水素電極の使用は日常的な測定には煩雑であるため、通常の測定では容易に使用できる銀塩を用いる基準電極が広く利用される。

(ii) **銀-ハロゲン化銀電極** 銀-塩化銀電極が代表的で、その構成は(被検液 || 塩橋 ||)MCl( $m$ ) | AgCl | Ag である。MCl( $m$ )には飽和または 3.5M KCl をよく用いるが、KCl が低濃度の場合や KCl の代わりに HCl や NaCl を用いる場合もある。MCl の濃度が高くなると AgCl は AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup> を形成してわずかに溶解するため、MCl 溶液には AgCl を飽和させておく必要がある。また塩橋には陽イオンと陰イオンの移動度がほぼ等しい KCl, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> などの濃厚溶液を用いる。

銀-塩化銀電極は近年最も広く利用されている基準電極で、容易に組み立てて使用でき、電位の再現性と精度が良好である。表 3.2 に銀-塩化銀電極の電位を示す。表の値は 3.5M および飽和 KCl/被検液 (イオン強度 0.2M 以下, 2 ≤ pH ≤ 12) 間の平均的な液間電位差の値を含んでいる。例えば、25°C において飽和 KCl/被検液間の平均的

表 3.2 銀-塩化銀電極およびカロメル電極の電極電位 (対 SHE)\*

MCl/M	KCl	$(E_{ref} + E_c)/V$						
		10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
AgCl/Ag	3.5 M (25°C)	0.215	0.212	0.208	0.205	0.201	0.197	0.193
	飽和	0.214	0.209	0.204	0.199	0.194	0.189	0.184
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hg	0.1 M (25°C)	0.336	0.336	0.336	0.336	0.335	0.334	0.334
	1.0 M (25°C)	0.287	—	0.284	0.283	0.282	—	0.278
	3.5 M (25°C)	0.256	0.254	0.252	0.250	0.248	0.246	0.244
	飽和	0.254	0.251	0.248	0.244	0.241	0.238	0.234

\* 塩橋/被検液間の液間電位差を含むことに注意 (本文参照).  
 R. G. Bates, "Determination of pH", 2nd ed., p.327, 335, John Wiley & Sons (1973); D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts, Jr., "Electrochemistry for Chemists", 2nd ed., p.192, John Wiley & Sons (1995); D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., "Reference Electrodes", p.160-161, Academic Press (1961).

表 3.3 銀-ハロゲン化銀電極の標準電極電位 (対 SHE)

温度 °C	$E^\circ/V$		
	AgCl Ag	AgBr Ag	AgI Ag
0	0.23655	0.08168	
5	0.23413	0.07994	-0.14717
10	0.23142	0.07804	-0.14810
15	0.22857	0.07596	-0.14925
20	0.22557	0.07379	-0.15067
25	0.22234	0.07129	-0.15230
30	0.21904	0.06874	-0.15401
35	0.21565	0.06604	-0.15591
40	0.21208	0.06302	-0.15792
45	0.20835	0.05997	
50	0.20449	0.05668	
60	0.19649		
70	0.18782		
80	0.1787		
90	0.1695		
95	0.1651		

D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., "Reference Electrodes", p. 189, 190, Academic Press (1961); R. G. Bates, R. A. Robinson, *J. Solution Chem.*, 9, 455 (1980).

な液間電位差は 0.003 V で, 表 3.2 中の電位 0.199 V は, 飽和 KCl 溶液中の銀-塩化銀電極の電位  $E_{ref}=0.196 V$  と液間電位差 0.003 V との和である. 測定にあたっては液間電位差の大きさ (表 3.8) を考慮する必要がある. 表 3.3 に銀-ハロゲン化銀電極の標準電極電位を示す.

銀-塩化銀電極  $MCl(m)|AgCl|Ag$  の電位  $E_{ref}$  (対 SHE) については式 (3.17) が成立する.

$$E_{ref} = E^\circ - (RT/F) \ln m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-} \quad (3.17)$$

標準電極電位  $E^\circ$  が既知であれば,  $Cl^-$  の活量係数  $\gamma_{Cl^-}$  (実測不可能) の代わりに  $MCl(m)$  溶液の平均イオン活量係数  $\gamma_{\pm MCl}$  (表 3.9 参照) を用いて,  $E_{ref}$  の値を求めることができる. また, 水素電極と組み合わせた電池



の起電力  $E_{cell}$  が与えられている場合には,

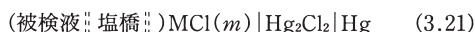
$$E_{cell} = E^\circ - (2RT/F) \ln m_{HCl} \gamma_{\pm HCl} \quad (3.19)$$

であるから, 標準水素電極に対する右側の電極, すなわち銀-塩化銀電極の電位は式 (3.17) に式 (3.19) を代入し

て得られる式 (3.20) から求められる.

$$E_{ref} = E_{cell} + (RT/F) \ln m_{HCl} \gamma_{\pm HCl} \quad (3.20)$$

(iii) 水銀塩を用いる電極 a) カロメル電極: カロメル電極の構成および反応は次式により表せる.



$MCl(m)$  が飽和 (または 3.5 M) KCl の飽和カロメル電極 (saturated calomel electrode, SCE) が最も一般的であるが, 1 M KCl や 0.1 M KCl を用いる場合 (NCE, 1/10 NCE と略記) もある. また, カロメル電極が  $ClO_4^-$  を含む溶液と接する場合には NaCl 飽和カロメル電極 (SSCE と略記) を用いる. カロメル電極の電位は

$$E_{ref} = E^\circ - (RT/F) \ln m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-} \quad (3.23)$$

で表せる. ここで,  $E^\circ = 0.26816 V$  対 SHE (25°C), また  $\gamma_{Cl^-}$  (測定不能) の代わりに  $MCl(m)$  溶液の  $\gamma_{\pm}$  値 (表 3.9) を用いると, 電極の電位を計算できる. 表 3.2 にカロメル電極の電位も示した. 電位値は銀-塩化銀電極の場合と同様に KCl 溶液/被検液間の液間電位差を含んでいる. 表 3.4 にカロメル電極電位の温度依存の式を示す. カロメル電極は温度に対しヒステリシスを示すので, 十分長い時間一定温度に保つ必要がある. また, 80°C を越えると  $Hg_2Cl_2$  の不均化反応が激しくなるので, 高温での使用には不適である. 以前は pH 測定やポーラログラフ測定の基準電極として飽和カロメル電極が圧倒的に利用され, ポーラログラフ半波電位の膨大なデータは SCE に対するものが多い. 最近では SCE の使用が減り,

表 3.4 カロメル電極電位 (対 SHE) の温度依存性\*

KCl 濃度	$E_{calomel}/V$ ( $t$ : 測定温度/°C)
飽和	$0.2412 - 6.61 \times 10^{-4}(t-25) - 1.75 \times 10^{-6}(t-25)^2 - 9 \times 10^{-10}(t-25)^3$
1.0 M	$0.2801 - 2.75 \times 10^{-4}(t-25) - 2.50 \times 10^{-6}(t-25)^2 - 4 \times 10^{-9}(t-25)^3$
0.1 M	$0.3337 - 8.75 \times 10^{-5}(t-25) - 3 \times 10^{-6}(t-25)^2$

\* 電位値は液間電位差を含まない.  
 D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., "Reference Electrodes", p. 161, Academic Press (1961).

表 3.5 水銀化合物を用いる基準電極の標準電極電位 (対 SHE, 25°C)

電 極	E°/V	
HBr Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>  Hg	0.14059(5°C)	0.14041(15°C)
	0.13985(20°C)	0.13920(25°C)
	0.13726(35°C)	0.13503(45°C)
	0.3947	
KIO <sub>3</sub>  Hg <sub>2</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  Hg	0.5113	
HOAc Hg <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub>  Hg	0.4158	
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  Hg <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  Hg	0.0977	
KOH HgO Hg	0.1462	
Ba(OH) <sub>2</sub> (飽和) HgO Hg	0.1923	
Ca(OH) <sub>2</sub> (飽和) HgO Hg	0.61515*	(0.613)

\* E° = 0.63495 - 781.44 × 10<sup>-6</sup>t - 426.89 × 10<sup>-9</sup>t<sup>2</sup> (t: 測定温度/°C)

D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., "Reference Electrodes", Academic Press (1961); A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Eds., "Standard Potentials in Aqueous Solution", Marcel Dekker (1985).

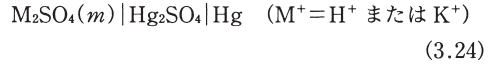
表 3.6 水溶液用の主要な基準電極の電位比較 (対 SHE, 対 SCE, 25°C)

基 準 電 極	E/V vs. SHE	E/V vs. SCE
H <sup>+</sup> (a=1)   H <sub>2</sub> (p <sub>H<sub>2</sub></sub> =1 atm)   Pt SHE	0.0000	-0.2415
KCl(飽和)   AgCl   Ag	0.1976	-0.044
NaCl(飽和)   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg SSCE	0.2360	-0.005
KCl(飽和)   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg SCE	0.2415	0.0000
KCl(1 M)   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg NCE	0.2807	0.039
KCl(0.1 M)   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg 1/10 NCE	0.3337	0.092
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (飽和)   Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   Hg	0.650	0.408
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 M)   Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   Hg	0.682	0.440
NaOH(0.1 M)   HgO   Hg	0.165	-0.077

C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, "Electrochemistry", p. 90, Wiley-VCH (1998).

銀-塩化銀電極が広く使用されている。

b) 他の水銀化合物を用いる電極: 表 3.5 に他の水銀化合物を用いる基準電極の標準電極電位を示す。酸化水銀(II)電極は電位が非常に安定で、アルカリ性の測定液に適している。硫酸水銀(I)電極は、Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の溶解度が大きい、硫酸濃度が低い場合に Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が加水分解するなどの欠点があるが、電位の安定性は良好である。この電極の構成と電位は



$$E_{\text{ref}} = E^\circ - (RT/2F) \ln m \gamma_{\pm} \quad (3.25)$$

である。ここで、m は M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の質量モル濃度、γ<sub>±</sub> = (γ<sub>M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>)<sup>1/3</sup> は M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の平均活量係数である。

表 3.6 に水溶液用の主要な基準電極の電位の対 SHE, 対 SCE の値 (25°C) を示す。

c. 液 間 電 位 差

組成または濃度の異なる 2 種の電解質水溶液が接する液絡では、両溶液中のイオン活量の差により、界面を通してイオンの拡散が起こる。陽・陰イオンの移動速度が異なると、拡散の進行に伴い両溶液の界面で電荷の分離が起こり、電位差を生じる。この電位差は、移動速度の大きいイオンを減速し、移動速度の小さいイオンを加速して、ある一定値に達する。これが液間電位差 (拡散電位ともいう) である。イオン種 i の電荷数を z<sub>i</sub> (陽イオンは正、陰イオンは負)、移動度を u<sub>i</sub>, モル濃度を c<sub>i</sub> とすると、溶液 I (左側), II (右側) 間の液間電位差 E<sub>j</sub> (溶液 II が I に対してもつ電位差) は近似的に次の Henderson の式で算出できる (厳密には濃度の代わりに活量を用いる)。

$$E_j = -\frac{RT}{F} \times \frac{\sum_i (|z_i| u_i / z_i) (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}})}{\sum_i |z_i| u_i (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}})} \times \ln \frac{\sum_i |z_i| u_i c_i^{\text{II}}}{\sum_i |z_i| u_i c_i^{\text{I}}} \quad (3.26)$$

比較的簡単な系の液間電位差を表 3.7, 表 3.8 に示す。

2 種の溶液相 I, II を直接に接触させる代わりに、I と II の間に第 3 の電解質水溶液相 S (塩橋) を挟んで I || S || II とし、I - II 間の液間電位差を全体として小さくする方法がある。このような塩橋には陽イオンと陰イオンの移動度がほぼ等しい KCl, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> などの濃い溶液が適している。

表 3.7 MCl(c) || M'Cl(c) 間の液間電位差\*1

電解質濃度 c/mol dm <sup>-3</sup>	液 絡 部		E <sub>j</sub> /mV		電解質濃度 c/mol dm <sup>-3</sup>	液 絡 部		E <sub>j</sub> /mV	
	MCl	M'Cl	実測値	計算値*2		MCl	M'Cl	実測値	計算値*2
0.1	HCl	KCl	26.78	28.52	0.01	HCl	KCl	25.73	27.48
	HCl	NaCl	33.09	33.38		HCl	NaCl	31.16	32.02
	HCl	LiCl	34.86	36.14		HCl	LiCl	33.75	34.56
	HCl	NH <sub>4</sub> Cl	28.40	28.57		HCl	NH <sub>4</sub> Cl	27.02	27.50
	KCl	LiCl	8.79	7.62		KCl	NaCl	5.65	4.54
	KCl	NaCl	6.42	4.86		KCl	LiCl	8.20	7.08
	KCl	NH <sub>4</sub> Cl	2.16	0.046		KCl	NH <sub>4</sub> Cl	1.31	0.02
	NaCl	LiCl	2.62	2.76		NaCl	LiCl	2.63	2.53
	NaCl	NH <sub>4</sub> Cl	-4.21	-4.81		NaCl	NH <sub>4</sub> Cl	-4.26	-4.52
	LiCl	NH <sub>4</sub> Cl	-6.93	-7.57		LiCl	NH <sub>4</sub> Cl	-6.89	-7.06

\*1 玉虫伶太, "電気化学", 第 2 版, 3・3, 東京化学同人 (1991).

\*2 式 (3.26) による。

表 3.8 種々の液絡での液間電位差 (25°C, 概略値)

液 絡	$E_j/mV$	液 絡	$E_j/mV$
HCl 1M:KCl 3.5M	16.6	HCl 1M:KCl 0.1M	52.6
HCl 0.1M:KCl 3.5M	3.1	HCl 0.1M:KCl 0.1M	26.8
HCl 0.01M:KCl 3.5M	1.4	HCl 0.01M:KCl 0.1M	9.3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M:KCl 3.5M	14	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M:KCl 0.1M	53
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05M:KCl 3.5M	4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05M:KCl 0.1M	25
NaOH 1M:KCl 3.5M	-10.5	NaOH 1M:KCl 0.1M	-45
NaOH 0.1M:KCl 3.5M	-2.1	NaOH 0.1M:KCl 0.1M	-18.9
KOH 1M:KCl 3.5M	-8.6	KOH 1M:KCl 0.1M	-34.2
KOH 0.1M:KCl 3.5M	-1.7	KOH 0.1M:KCl 0.1M	-15.4
NaCl 1M:KCl 3.5M	-1.9	LiCl 0.1M:KCl 0.1M	-8.9
NaCl 0.1M:KCl 3.5M	-0.2	NaCl 1M:KCl 0.1M	-11.2
KCl 1M:KCl 3.5M	0.2	NaCl 0.1M:KCl 0.1M	-6.4
KCl 0.1M:KCl 3.5M	0.6	KCl 0.01M:KCl 0.1M	0.4
KCl 0.01M:KCl 3.5M	1.0	NH <sub>4</sub> Cl 0.1M:KCl 0.1M	2.2

G. Millazo, "Elektrochemie", p.98, Springer-Verlag (1952).