

ネルンスト式とは？

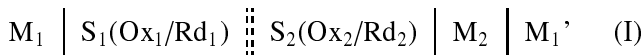
「電気化学および工業物理化学」誌に掲載された Q & A 「『Q & A ネルンスト式』 (*Electrochemistry*, **70(10)**, 821-823 (2002).) を、桂フォーラムにおける討論の素材として再掲する。(2004年4月9日)

Q 17. ネルンスト式って、本によって、まちまちでよくわからないんですが。(HP整理番号23)

A 17. そういえばそうですね。ある本では、



の酸化還元反応を



の電池を組んで電池反応として進行させた時の電池の端子間電圧(電池の起電力) E に対する式

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Rd}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Ox}_1][\text{Rd}_2]} \quad (2)$$

をネルンスト式¹⁾と呼んでいます。ここで $[i]$ ($i = \text{Ox}_1, \text{Rd}_1, \text{Ox}_2$ or Rd_2) は各成分の濃度で、活量の代わりに使うことにします。上の電池で、 M_1 (M_2) は、 Ox_1/Rd_1 (Ox_2/Rd_2) の酸化還元反応が速やかに進行する金属(あるいはその他の電子伝導体)、 M_1' は M_1 と同種の金属、 S_1 と S_2 とは溶液相(またはその他のイオン伝導相)で、その間の2本の縦の破線は液絡があることを示しています。また、式(2)の右辺第1項は、

$$E^{0'} = -(\mu_{\text{Ox}_1}^0 - \mu_{\text{Rd}_1}^0 + \mu_{\text{Rd}_2}^0 - \mu_{\text{Ox}_2}^0)/nF \quad (3)$$

で、右辺の括弧の中 $\mu_{\text{Ox}_1}^0$ などは各成分の標準化学ポテンシャル、 n は酸化還元反応の電子数、 F はファラデー定数です。

しかし別の本ではこの E を

$$E = E_R - E_L \quad (4)$$

のように右の電極の電極電位 E_R と左の電極の電極電位 E_L の差と考え、それぞれの電極電位について

$$E_L = E_L^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Rd}_1]} \quad (5)$$

$$E_R = E_R^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Rd}_2]} \quad (6)$$

と書いた式をネルンスト式だとしています。

しかしまた、金属など電極を構成する電子伝導体 M の電位 ϕ^M とそれと接触している溶液相 S の電位 ϕ^S との差 $\Delta_S^M \phi = \phi^M - \phi^S$ を似たような形

$$\Delta_S^M \phi = \text{const.} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Rd}]} \quad (7)$$

に書いてこれをネルンスト式としているのもよく見かけます。いったいどれをネルンスト式と呼ぶのが良いのか、たしかに頭が混乱しそうですね。まず、3つの考え方に名前を付けておきましょう。式(2)、(5,6)、(7)をネルンスト式とする考え方を、以下では、それぞれ I, II, III と呼ぶことにします。

何をもってネルンスト式とするかをどこかで国際的に取り決めたという話は聞いたことがありません。それで、どれが正しいネルンスト式かというのは、さしあたって個人的な見解の範囲にとどまります。が、あれこれ併存するというのもやっかいなのでここで整理しておくのも無駄ではありません。結論から先に言うと、これらをネルンスト式と呼ぶのは、どれにも、それなりに根拠があります。しかし、式(2)をネルンスト式と呼ぶのは適切でなく、歴史的に見てもっとも適切なのは式(7)です。し

かし、習慣的に式(5)や(6)もネルンスト式と呼ばれてきていて、式の性格をはっきり理解してさえいれば、これらをネルンスト式と呼んでも差し支えないといえるでしょう。つまり、IIIが妥当で、IIも悪くないがIは好ましくないといえます。

ネルンストが1889年に発表したのは電池の電極を構成する金属とそれと接する溶液との間の電位差がどのように表されるか、つまり、 $\Delta_S^M \phi = \phi^M - \phi^S$ がどのような式になるかということでした²⁾。ガルヴァニ電池の起電力と電池反応の標準 Gibbs エネルギー ΔG との関係

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (8)$$

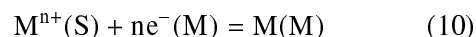
は、当時すでに、濃淡電池などについてヘルムホルツ³⁾によって、またより一般的にはギブズによって⁴⁾確立されていました⁵⁾。したがって、この式(8)から電子の関与を考えることなしに導くことができる式(2)に人名を付けるのならヘルムホルツ式またはギブズ式でしょう⁶⁾。この熱力学的な問題と並んで、電池に関して19世紀を通じて大きな問題であったのは、電池の端子間電圧は2種の金属と電解質からなる電池のどこで発生しているのか、またその大きさはどうして決まるのか、ということでした⁷⁾。これに対する答えのために、ネルンストは²⁾電池の端子間電圧をそれを構成する各相間の電位差に分け、そのうち金属と溶液との間の電位差 E は、電極を構成する金属がそれに対応する陽イオンを溶液中に押し出す圧力(電解溶圧 (electrolytischen Lösungstension)) P と溶液中のその金属の陽イオンを含む電解質の浸透圧 p との平衡で決まり、

$$E = 0.86T \ln \frac{P}{p} \text{ (Volt)} \quad (9)$$

で与えられると考えたのです⁸⁾。ここで、 T は絶対温度です。電子という物理的な実体がわかっていなかった時代に浸透圧との類比で電解溶圧という物理量を想定したのは卓見だといえるでしょう

が、今では電解溶圧は適切な概念とは言えません。しかし、Butler が指摘しているように⁹⁾ガルヴァニ電池の起電力の成分として電極 | 溶液界面の電位差に注意を向けたという点に式(9)の大きな意義がありました。界面の電位差を表現する式(7)をネルンスト式という III が良いという根拠はこれです。

式(7)は、金属とそのイオンを含む電解質溶液との間の反応、たとえば



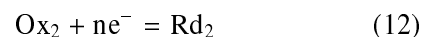
に対する平衡条件

$$\tilde{\mu}_{M^{n+}}^S + n\tilde{\mu}_{e^-}^M = \mu_M^M \quad (11)$$

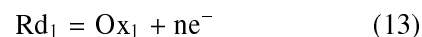
を考えれば導くことができます。ここで、 $\tilde{\mu}_{M^{n+}}^S = \mu_{M^{n+}}^{0,S} + RT \ln a_{M^{n+}}^S + nF\phi^S$ と $\tilde{\mu}_{e^-}^M = \mu_{e^-}^{0,M} - \phi^M$ は、それぞれ、溶液 S 中の M^{n+} と金属 M 中の電子の電気化学ポテンシャル、また、 $\mu_{M^{n+}}^{0,S}$ と $\mu_{e^-}^{0,M}$ は S 中の M^{n+} と M 中の標準化学ポテンシャル、 ϕ^S と ϕ^M は相 S と相 M の内部電位。

式(7)の左辺の量 $\Delta_S^M \phi$ は、M と S という化学的な性質を異にする相の間の電位差なので、それを熱力学的に測定することはできないのですが¹⁰⁾、このように定義はできるということに注意しましょう。式(7)の重要な意味は、 $\Delta_S^M \phi$ が、S 中の酸化体と還元体の濃度比の対数に比例して変化する、ということです。

一方、電池反応(1)を右側の電極 M_2/S_2 での半電池反応



と左側の電極 M_1/S_1 での半電池反応



に分け、それに対応して端子間電圧 E を右側の電極電位 E_R と左側の電極電位 E_L に分けて考えるのが II です。II と III は似ているようですが、実は、大きく違います。右側の電極と左側の電極それぞ

れの金属 | 溶液界面の電位差, $\Delta_S^{M_1}\phi$ と $\Delta_S^{M_2}\phi$ の差をとっても電池の端子間電圧 E にはならないからです。つまり

$$\Delta_S^{M_2}\phi - \Delta_S^{M_1}\phi \neq E \quad (14)$$

ここで注意しておかなければならないのは, 電位差を熱力学的な確かさで測定することができるのは同じ化学組成の相の間だけだということです¹⁰⁾。電池 (I) の一番右端に, 左端の端子の金属 M_1 とおなじ種類の金属 M_1' を付け加えてあるのはそのためです。したがって, 一般に電池は



のように, 両端の化学組成を等しくした上で電池の端子間電圧を議論する必要があります。すると E は,

$$E = \Delta_S^{M_1}\phi + \Delta_{M_2}^S\phi + \Delta_{M_1'}^{M_2}\phi \quad (16)$$

この式の右辺に第 3 項があることからわかるように, 電極 | 溶液界面の相界面電位差の差は端子間電圧にはならず, $\Delta_{M_1'}^{M_2}\phi$ が効いてきます。しかも, この大きさは, 二つの $\Delta_S^M\phi$ と同程度の大きさです¹¹⁾ から無視するわけにもいきません。それで, 式 (14) の右辺と左辺は等しくならないのです。また, 式 (4) と式 (16) を比較するとわかるように

$$\Delta_S^{M_2}\phi \neq E_R \quad (17)$$

$$\Delta_S^{M_1}\phi \neq E_L \quad (18)$$

さらによく考えると, そもそも式 (4) のように端子間電圧を二つの半電池反応に対応する二つの電極電位の差として書くことができるのか, ということが問題になります。式 (16) の 3 成分を互いに独立な二つの成分の差として書くのは困難なように見えます。実は, この問題は, 単極電位差というものをどう定義するか, という以前から議論されてきた問題と関係があります。それによれば, 右と左で独立な二つの物理量の差として端子間電圧を表

現することはできるが, その物理量は, $\Delta_S^M\phi$ とは異なったものです¹²⁾。

そんなに難しいことをいわずとも II の考え方は出てくる, と思うかも知れません。そこで, II について, もう少し見てみましょう。これには 2 つの亜種 IIa, IIb があります。まず, 式 (2) から出発します。酸化還元対の片方たとえば Ox_1/Rd_1 の組成を固定し, それを参照電極として測定したもう一つの電極の電位は

$$E = E_{\text{Ref}}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_2]}{[Rd_2]} \quad (19)$$

ここで, $E_{\text{Ref}}^{0'}$ はその参照電極を基準とする式量電位で, たとえば参照電極が標準水素電極ならその中身は,

$$E_{\text{Ref}}^{0'} = (n\mu_{(1/2)H_2}^{0,g} - n\mu_{H^+}^{0,S} + \mu_{Ox_2}^{0,S} - \mu_{Rd_2}^{0,S})/nF \quad (20)$$

ここで式 (19) と (2) を比べてみると内容は同じなのですが, 右辺には酸化還元対の片方しか表れていないので, 見かけ上, 片方の電極電位を表しているように見えます。しかし, 式 (20) からわかるようにもう片方の電極の性質も E の値に影響します。

ここで, 参照電極として誰でもどこでも同じもの, たとえば標準水素電極を使うなら, $E_{\text{Ref}}^{0'}$ の中身を忘れて, 式 (19) を半電池反応についての式と考えても不都合ではありません。ただし, 右側と左側の電極の間にできる液間電位差は, 理想的な塩橋などを使って適切に消去されているものとします。この式 (19) をネルンスト式と呼ぶのがケース IIa です。これは熱力学的な関係 I の特別の場合ではありますが, 片方の電極のみに注目してもう片方の電極反応は忘れていて良い, ということを主張しているので, I とは天地の差があります。

IIb は, 式 (2) を形式的に半分に分けるもので, 式 (2) と (3) から,

$$E_L = E_L^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_1]}{[Rd_1]} \quad (21)$$

および

$$E_R = E_R^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_2]}{[Rd_2]} \quad (22)$$

ここで,

$$E_{L}^{\circ'} = (\mu_{\text{Ox}_1}^{0,S} - \mu_{\text{Rd}_1}^{0,S})/nF \quad (23)$$

$$E_{R}^{\circ'} = (\mu_{\text{Ox}_2}^{0,S} - \mu_{\text{Rd}_2}^{0,S})/nF \quad (24)$$

これらは, 起電力を右と左にうまく分割しているようですが, 上記の3成分を2つに分ける困難は依然として存在します. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ を含む溶液それぞれに白金電極を挿入した電極だと異種金属界面の電位差の問題はなくなるものの, 式(21)も(22)も金属 | 溶液界面の電位差が溶液中の酸化還元種の濃度によってどのように変化するかは何も教えてくれないのです.

ここまで見てきたように, I, II, III の考え方は, 見かけは似ているのですがその物理的な意味はかなり隔たっています. しかし, II と III は, 電池の片方での酸化還元反応つまり半電池反応が式の中にあらわに表れているものをネルンスト式と呼んでいるという共通点があります. 電極 | 溶液界面の電位差を問題にしたネルンストの式(9)は, もちろん片方の電極に注目した式です. 片方の電極の酸化還元対の濃度に対して電池の端子間電圧がどう変化するか, という変化量に注目すると, 式(7)も式(5,6)も電位が半電池反応に關与する酸化体と還元体の濃度比の対数に比例する, という同じ変化を表現していることがわかります¹³⁾. もう少し詳しくいうと, 酸化体と還元体の濃度比の対数に比例して $\Delta_S^M \phi$ が変化し, それが端子間電圧 E の変化として現れると言うことです. 片側の電極だけに注目し, 酸化体と還元体の濃度変化による電位の変化を問題にする点では, II も III も変わりはないので, II も良いだろうというわけです. くだいようですが II のように端子間電圧を電極電位の差として書いたときは, 1. 金属 | 溶液界面の電位差を表しているものではない, 2. しかし, 溶液中の酸化体や還元体の濃度を変えたときの端子間電圧の変化は金属 | 溶液界面の電位差の変化を「ほぼ」表している, 3. 「ほぼ」というのは液間電位差をつ

ねに無視できるとは限らない, この三つをふまえておかなければなりません.

参考文献

- [1] Nernst equation, die Nernstsche Gleichung: 「ネルンストの式」とも呼ばれています.
- [2] W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, **4**, 129–181 (1889).
- [3] H. Helmholtz, *Ann. Phys. Chem.*, **3**, 201–216 (1878).
- [4] J. W. Gibbs, in “The scientific papers of J. Willard Gibbs,” , Dover, New York (1961) Chapter 3.
- [5] M. D. Archer, *Genesis of the Nernst Equation*, in “Electrochemistry: past and present,” ed. by J. T. Stock and M. V. Orna, American Chemical Society, Washington, DC (1989) p 115.
- [6] ネルンストの論文²⁾の中にも式(2)に似た端子間電圧の式が出ていますが, それは各相間の電位差の和として表された構成的なものです.
- [7] 20世紀に入っても明確な答えはなかなか出ませんでした¹¹⁾.
- [8] ネルンストの原著²⁾は, 電極 | 溶液界面の電位差だけでなく, 液間電位差の考察なども含む長いものですが, 電極 | 溶液界面の電位差に対するネルンストの考え方の説明は Butler によってまとめられており⁹⁾, また, 玉虫伶太「電気化学」¹⁴⁾にも紹介されています.
- [9] J. A. V. Butler, “Electrocapillarity,” Methuen, London (1940).
- [10] J. W. Gibbs, in “The scientific papers of J. Willard Gibbs,” , Dover, New York (1961) Chapter 9, オリジナルは 1899 年のバンクロフトへの手紙.
- [11] R. Parsons, *The single electrode potential: its significance and calculation*, in “Standard Po-

tentials in Aqueous Solution,” ed. by A. L. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, Marcel Dekker, New York (1985) Chapter 2.

- [12] この物理量として何をとりかは、多少の任意性があります。たとえばカネフスキーの定義 (E. A. Kanevsky, *Zh. Fiz. Khim.*, **22**, 1397-1404 (1948)) では、 $\Delta_S^M\psi - \alpha_e^M/F$, ここで $\Delta_S^M\psi$ は金属と溶液との間の外部電位差 (outer potential) , α_e^M/F は金属中の電子の実電位 (real potential) です。

- [13] その傾き RT/nF をネルンストスロープ、またこの関係を Nernstian と言うことがあります。

- [14] 玉虫伶太, 「電気化学 (第2版)」, 東京化学同人, 東京 (1991).

キーワード：ネルンスト式, ネルンスト, 端子間電圧, 起電力, 電池

< 文責 >

垣内 隆 (京都大学大学院工学研究科)