

化学第一(13)

大学院理工学研究科
物質科学専攻
理学部化学科兼任
教授 市村 禎二郎

化学熱力学

自由エネルギー

電気化学

自由エネルギー

定容と定圧の条件下では、 δq はそれぞれ dU (2.36, 2.37 式) と dH (2.41, 2.42 式) に等しかった。

$dS \geq \frac{\delta q}{T}$ なので、

$$dU - TdS \leq 0 \quad (\text{定容}) \quad (2.59)$$

$$dH - TdS \leq 0 \quad (\text{定圧}) \quad (2.60)$$

であることがわかる。これら式の左辺が減少する方向が自発的变化の方向であることから、新たに次の2つのパラメータを定義する。

$$F = U - TS \quad (2.61)$$

$$G = H - TS \quad (2.62)$$

定温では、それぞれ

$$dF = dU - TdS \quad (2.63)$$

$$dG = dH - TdS \quad (2.64)$$

となる。 F と G をそれぞれ Helmholtz (ヘルムホルツ) の自由エネルギー、Gibbs (ギブズ) の自由エネルギー (Gibbs エネルギーともよぶ) という。

化学反応は自発的にどちらに進むか？

化学的な系は、定容よりも定圧であることが多い。そこで、Gibbsの自由エネルギーについて考えてみることにする。(2.60)式

$$dH - TdS \leq 0 \quad (\text{定圧})$$

は、自発的な変化はGibbsの自由エネルギーが減少する方向に進み、

$$dG=0 \quad (2.65)$$

で止まり、平衡になることを示唆している。また、 dG の中身は、 dH と TdS からなっている。**発熱反応**では、系が熱を失うために $dH < 0$ であり、 TdS が dH を上回らないかぎり、 **$dG < 0$** となり、反応が**自発的に進みやすい**ことが理解できる。

一方、吸熱反応でも進む反応があることを前節で述べた。 $-TdS$ の寄与が dH の寄与を上回っていれば、全体として dG は負となり、反応が進むであろうことがうかがえる。

以上、化学的な変化を追うために必要な熱力学的なパラメータが出そろった。可逆変化について上述の関係をまとめると、以下の一連の式が得られる。

$$dU = TdS - PdV \quad (2.66)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (H = U + PV \text{ より}) \quad (2.67)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (2.68)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.69)$$

(2.63)式

$$dF = dU - TdS \quad (2.63)$$

と(2.33)式

$$dU = \delta q + \delta w \quad (2.33)$$

から以下の関係式が得られる。

$$dF = \delta q - TdS + \delta w \quad (2.70)$$

したがって、可逆条件では、

$$dF = \delta w \quad (2.71)$$

となり、可逆の条件で系にする仕事はHelmholtzの自由エネルギーに等しいことがわかる。

等温では、(2.69)式

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.69)$$

は

$$dG = VdP \quad (2.72)$$

と書くことができる。したがって、理想気体の場合

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int VdP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.73)$$

となる。

一方、液体や固体のように加圧によって体積がほとんど変化しないものの ΔG は、

$$\Delta G = V\Delta P \quad (2.74)$$

で与えられる。

たとえば、水蒸気を理想気体であると仮定すると、298Kにおける水蒸気 1 mol の 1 気圧から 10 気圧への圧縮は、

$$\Delta G = 8.31 \times 298 \times 2.30 = 5.70 \text{ kJ}$$

であるのに対し、1 mol の液体の水については同じ圧力変化で

$$\Delta G = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \times 9 \times 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 16.4 \text{ J}$$

となる。

次に定圧条件下でGibbsの自由エネルギーの温度変化は、

$$dG = -SdT \quad (2.75)$$

である。Sが温度依存しない場合は、そのまま積分することで ΔG を求めることができる。より一般には(2.75)式を次の形に書き換えて、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S = \frac{G - H}{T} \quad (2.76)$$

を得る。この式を変形すると、

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad (2.77)$$

あるいは、

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right)_P = H \quad (2.78)$$

となり、Gibbsの自由エネルギーの温度変化とエンタルピーの間に、このような関係があることがわかる。

化学反応の自由エネルギー変化

理想気体について以下の反応を考える。



反応にかかわっている A ~ D の物質について化学ポテンシャルは、
(2-79)式

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

のように書くことができる。たとえば A については

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln p_A \quad (3.13)$$

となる。ただし、標準気圧を $P^\circ = 1$ 気圧として式中では省略した。

したがって、(3.12)式



の反応に関わっている A の自由エネルギーは

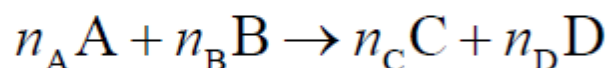
$$G_A = n_A \mu_A^\circ + n_A RT \ln p_A \quad (3.14)$$

であり、反応系と生成系の自由エネルギーは、それぞれ以下のように表すことができる。

$$G_A + G_B = n_A \mu_A^\circ + n_B \mu_B^\circ + RT \ln p_A^{n_A} p_B^{n_B} \quad (3.15)$$

$$G_C + G_D = n_C \mu_C^\circ + n_D \mu_D^\circ + RT \ln p_C^{n_C} p_D^{n_D} \quad (3.16)$$

(3.12)式



の反応の自由エネルギー変化は、

$$(3.16) \text{式} \quad G_C + G_D = n_C \mu_C^\circ + n_D \mu_D^\circ + RT \ln p_C^{n_C} p_D^{n_D} \quad \text{と}$$

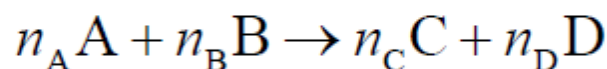
$$(3.15) \text{式} \quad G_A + G_B = n_A \mu_A^\circ + n_B \mu_B^\circ + RT \ln p_A^{n_A} p_B^{n_B}$$

の差で与えられるので、

$$\begin{aligned} \Delta G &= n_C \mu_C^\circ + n_D \mu_D^\circ - n_A \mu_A^\circ - n_B \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_C^{n_C} p_D^{n_D}}{p_A^{n_A} p_B^{n_B}} \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_C^{n_C} p_D^{n_D}}{p_A^{n_A} p_B^{n_B}} \end{aligned} \quad (3.17)$$

となる。

(3.12)式



の反応が平衡であったとしよう。平衡では、反応系と生成系の自由エネルギーが等しくなっているので、

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{p_C^{n_C} p_D^{n_D}}{p_A^{n_A} p_B^{n_B}} \quad (3.18)$$

である。(3.18)式の対数の中は、分圧で表現した平衡定数に等しい。したがって、標準自由エネルギー変化と平衡定数の間には、

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3.19)$$

の関係がある。

平衡の種類は、物質の数以上に多数あり、事実上無限の可能性がある。したがって、可能性のある平衡すべてについて ΔG° を求めておくことは、現実には不可能であろう。 G も H 同様状態量であるので、標準生成エンタルピーと同様に標準生成Gibbs自由エネルギー(ΔG_f°)を定義して求めておくと、このような困難がいくぶん緩和される。基準状態の元素からある化合物が生成するための標準反応Gibbsの自由エネルギーを、**標準生成Gibbs自由エネルギー**と定義すると、(3.7)式

$$\Delta H^\circ = \sum \nu \Delta H_f^\circ (\text{生成系}) - \sum \nu \Delta H_f^\circ (\text{反応系})$$

同様の関係(次式)から ΔG_f° を求めることができる。

$$\Delta G^\circ = \sum \nu \Delta G_f^\circ (\text{生成系}) - \sum \nu \Delta G_f^\circ (\text{反応系}) \quad (3.20)$$

たとえば、



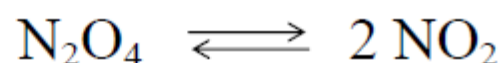
の平衡では、

$\Delta G_f^\circ (\text{NO}_2)=51.31$ 、 $\Delta G_f^\circ (\text{N}_2\text{O}_4)=97.89 \text{ kJmol}^{-1}$ を用いて、

$$\Delta G^\circ = 2 \Delta G_f^\circ (\text{NO}_2) - \Delta G_f^\circ (\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \times 51.31 - 97.89 = 4.73 \text{ kJmol}^{-1}$$

となる。したがって、298 Kでは、この反応の平衡定数は、 $K=0.15$ となる。

次に、この反応の平衡状態を評価してみよう。 n molの N_2O_4 を容器に入れて、(3.21)式



の平衡に達したとき、全圧が P であったとする。平衡時に N_2O_4 が NO_2 に変化した割合を α とすると、それぞれの物質量和分圧は以下のようになる。

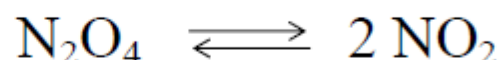
	N_2O_4	NO_2
はじめの物質量 /mol	n	0
平衡時の物質量 /mol	$n(1 - \alpha)$	$2n\alpha$
分圧	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P$	$\frac{2\alpha}{1 + \alpha} P$

平衡定数は、

$$K = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} P$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{K + 4P}}$$

となる。したがって、 $P=1 \text{ atm}$ とすると、直ちに $\alpha=0.19$ であることがわかる。また、全圧が大きくなると α は小さくなり、(3.21)式



の平衡が左に偏ることがわかる。

このように、圧力に関する **Le Chatelier**(ル・シャトリエ)の法則が成り立っていることが確認できる。

(3.19)式を用いて平衡定数についてもう少し考えてみよう。(3.19)式

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

から

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta G^{\circ} / T)}{dT} \quad (3.22)$$

であることがわかる。また、 ΔG° は温度のみの関数で、圧力によらないので(2.77)式

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

を次のような形に書き換えることができる。

$$\frac{d(\Delta G^{\circ} / T)}{dT} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{T^2} \quad (3.23)$$

これらの式から、

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.24)$$

あるいは、

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (3.25)$$

が得られる。また、(2.76)式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S = \frac{G - H}{T}$$

から

$$\Delta S^\circ = -\frac{d\Delta G^\circ}{dT} = R \ln K + RT \frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\Delta G^\circ}{T} + \frac{\Delta H^\circ}{T} \quad (3.26)$$

であることがわかる。

(3.24)式

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

を用いて、発熱反応($\Delta H^\circ > 0$)と吸熱反応($\Delta H^\circ < 0$)に対するLe Chatelierの法則を確認してみよう。この法則によれば、温度が高くなると前者では平衡が反応系に、後者では生成系に移動するはずである。(3.24)式によると、発熱反応のときには、温度に対する K の変化が負の傾きを持っており、温度が高くなると K が小さくなる。一方、吸熱反応のときには(3.24)式の値が正になり、温度が高くなると K が大きくなることから、温度に関するLe Chatelierの法則が成り立っていることは明らかである。

3.25 式

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$$

から、以下の関係があることがわかる。

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.27)$$

つまり、 ΔH° が既知であれば、ある温度での平衡定数から、任意の温度での値を求めることができる。また、逆に平衡定数の温度依存性を調べることによって、その平衡の ΔH° を評価することができる。

電池と電気化学

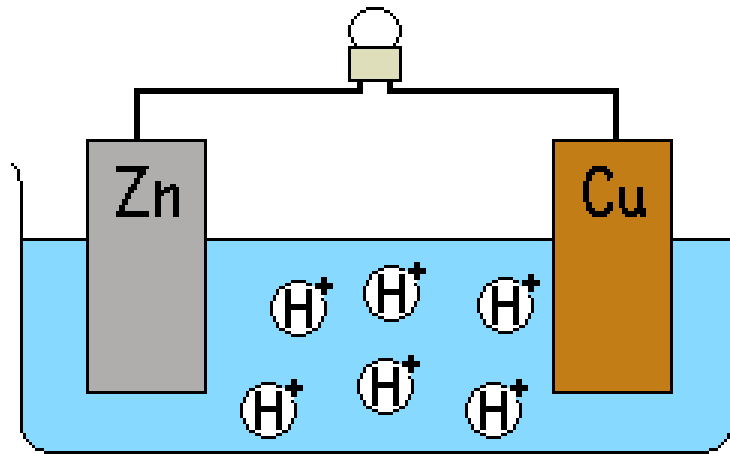
電池を発明したのは誰？



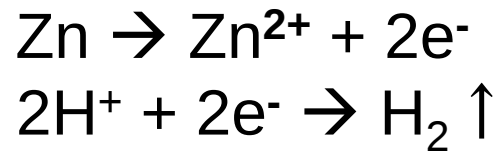
1800年、イタリアのボルタ
(1745-1827)が考案した。

この功績により、ナポレオン
から伯爵位を授けられた。

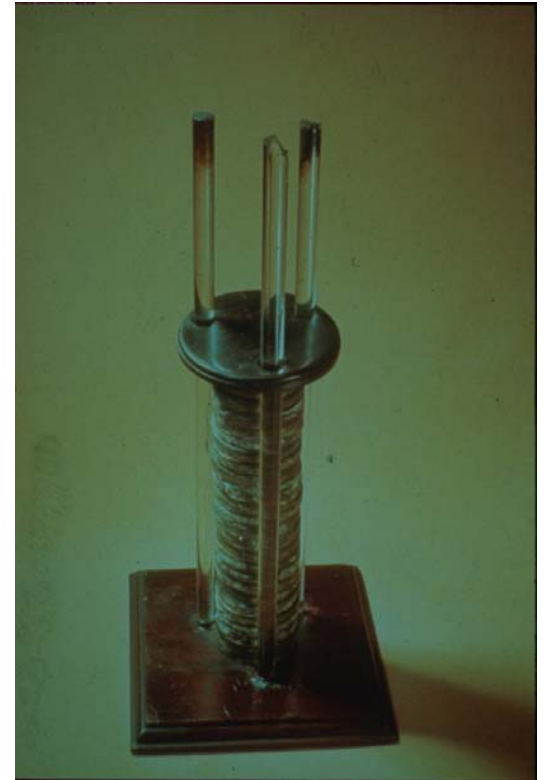
ボルタの電池



負極
正極



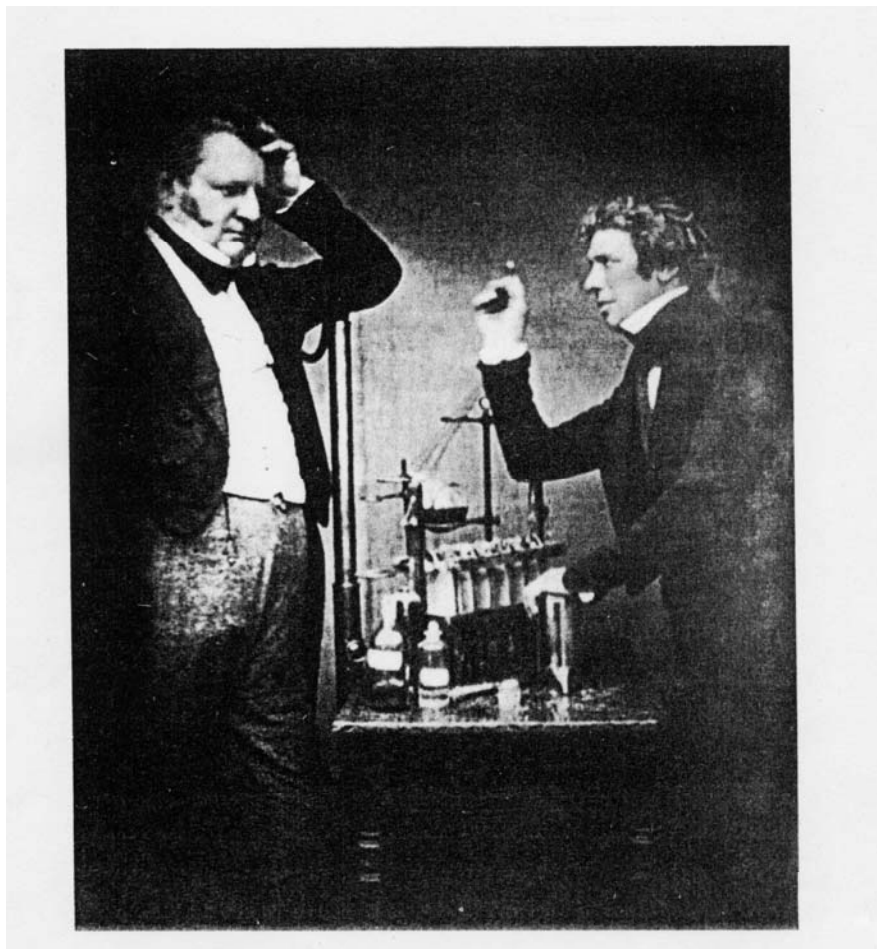
原理



ボルタの電堆

ボルタからファラデーへの贈り物

ダニエルとファラデー



1843年頃
イギリスでの写真

左は
ジョン ダニエル
(1790-1848)

右は
マイケル ファラデー
(1791-1867)

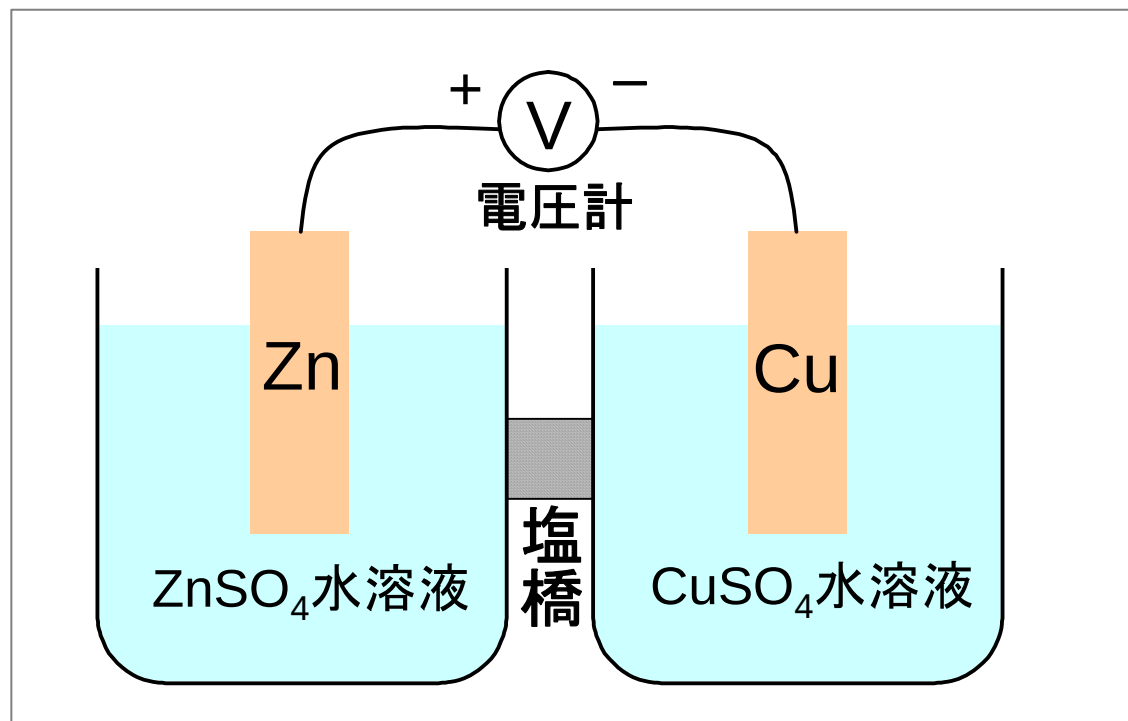
ダニエル電池(1838年)



John F. Daniell

1790-1848

London大学Kings校の
最初の化学の教授



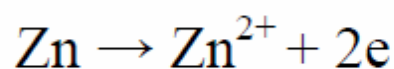
負極



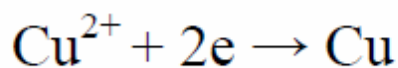
正極



溶液内の反応は、電子の授受を伴うものにまで拡張することができる。電解質溶液に2本の電極を浸した状態を考えてみよう。ボルタの電池やダニエルの電池では、化学反応の結果、電極間に電位差が生じる。図に示すダニエルの電池では、亜鉛極では亜鉛の酸化反応、



が、銅極では銅イオンの還元反応、



が起きている。

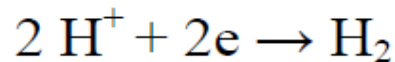
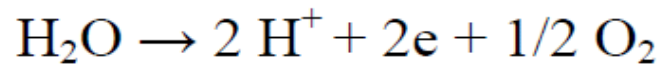
酸化反応が起きる(電子が溶液から電極に移動する)電極をアノードとよび、還元反応が起きる(電子が電極から溶液に移動する)電極をカソードとよぶ。ダニエル電池のように自発的に電位差を生じる電池にかぎらず、外部から2つの電極間に電位差を与える電気分解であっても、酸化反応と還元反応が起きる2つの電極をそれぞれアノードとカソードと呼ぶ。

ファラデーが導入した 電気化学の用語

- Ion イオン(ラテン語の「行く」「移動する」の意味)
- Anion 陰イオン
- Cation 陽イオン
- Electrode 電極
- Electrolyse 電気分解する
- Electrolysis 電気分解
- Electrolyte 電解質
- Anode 陽極
- Cathode 陰極

水の電気分解

たとえば、2本の白金電極を用いて水を電気分解すると、



の反応が起きる。この場合、酸素が発生する電極がアノード、水素が発生する電極がカソードである。

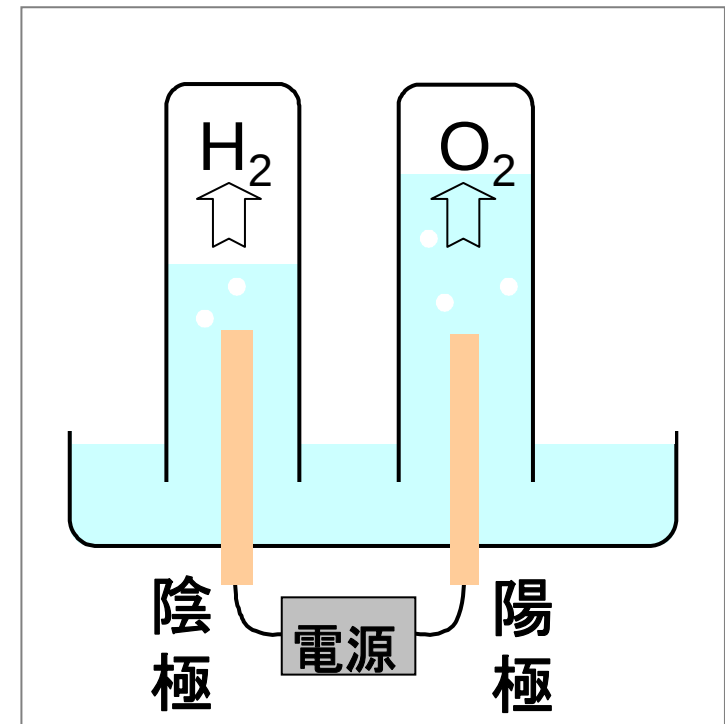
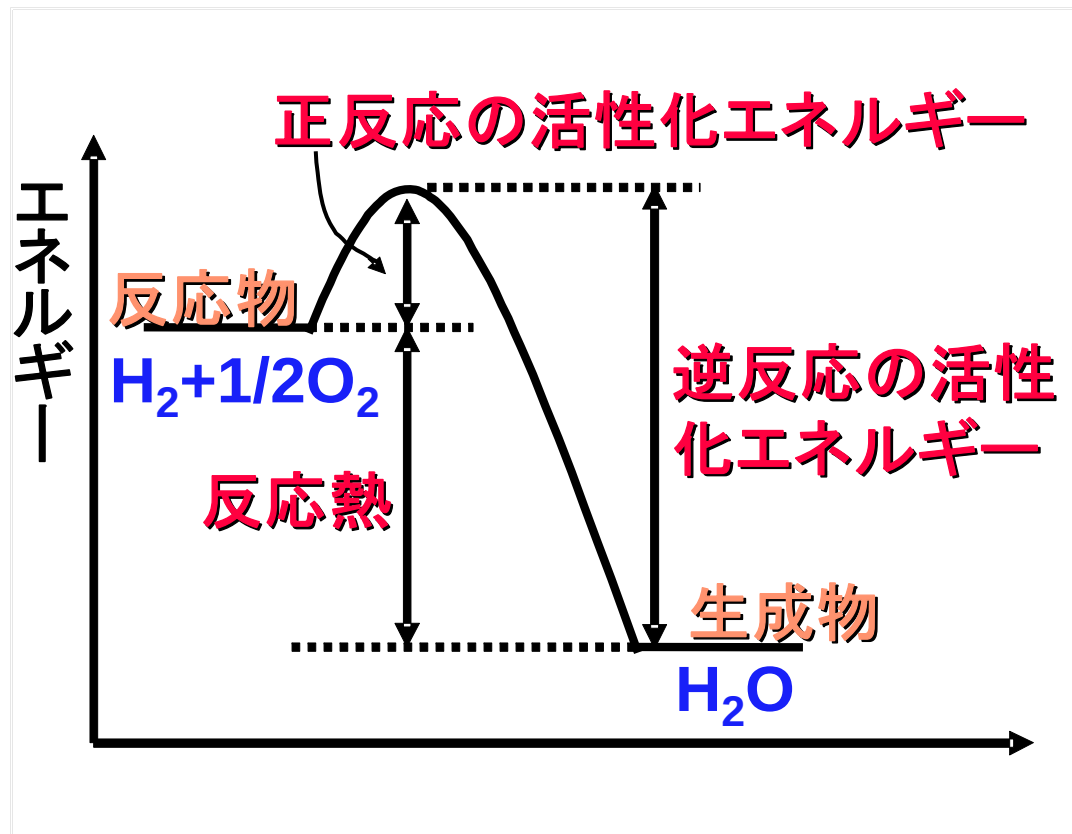
ファラデーの電気分解の法則 (1833－1836)

The first Law in his own word says that
‘Chemical action or decomposing
power is exactly proportional to the
quantity of electricity which passes.’

The second Law also states that
‘Electrochemical equivalents coincide
and are the same with ordinary
chemical equivalents.’

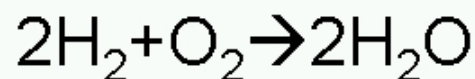
水の電気分解

水 → 水素 + 酸素



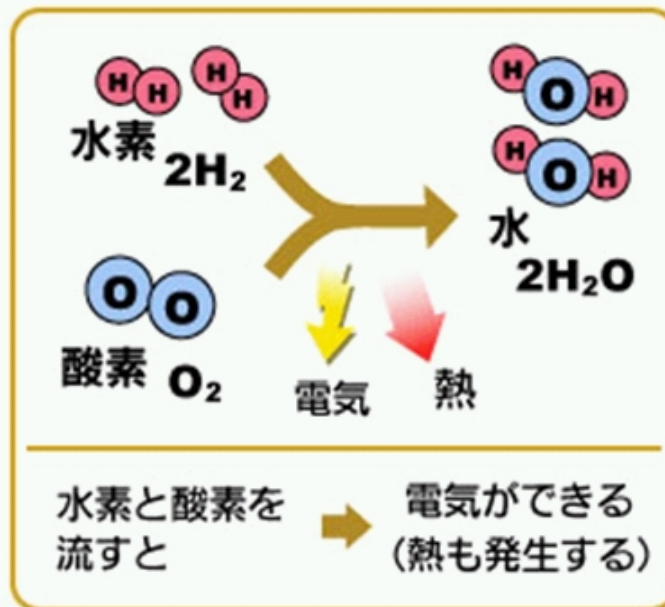
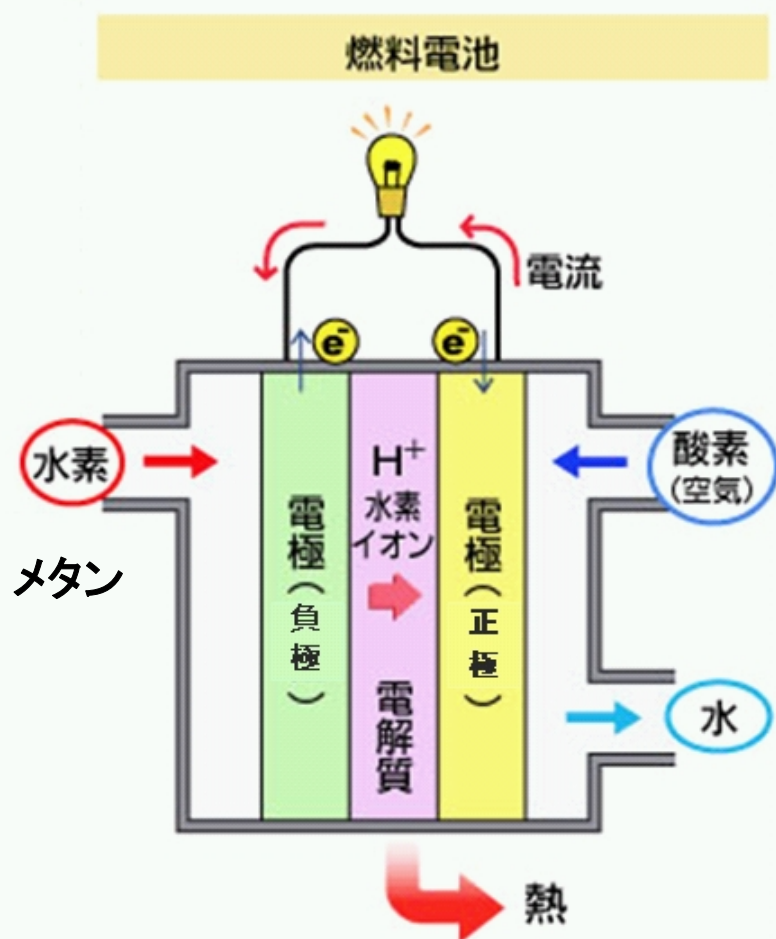
燃料電池の原理

水素 + 酸素 → 水



負極 $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

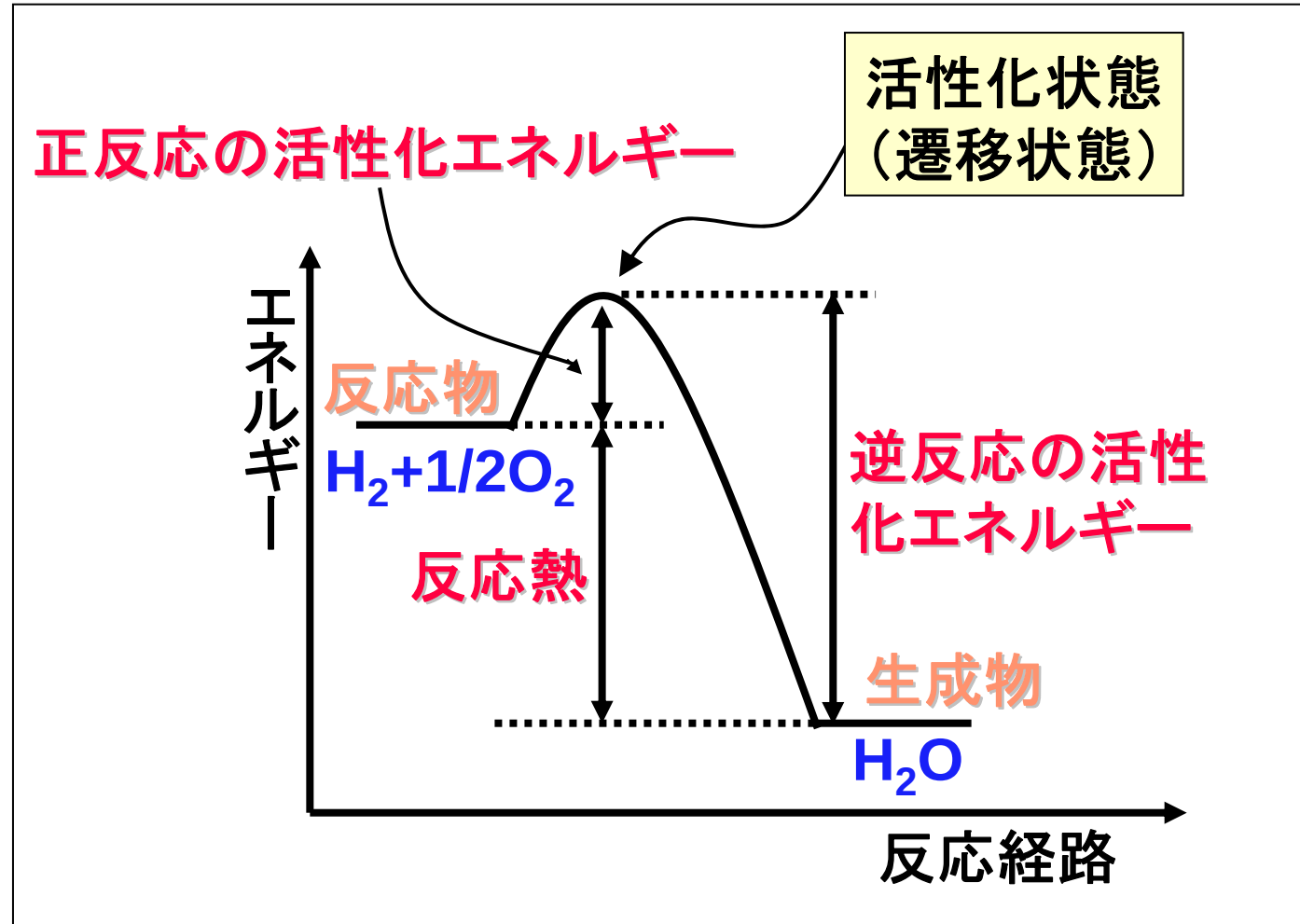
正極 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



二酸化炭素が発生しない！



化学反応の起こり方



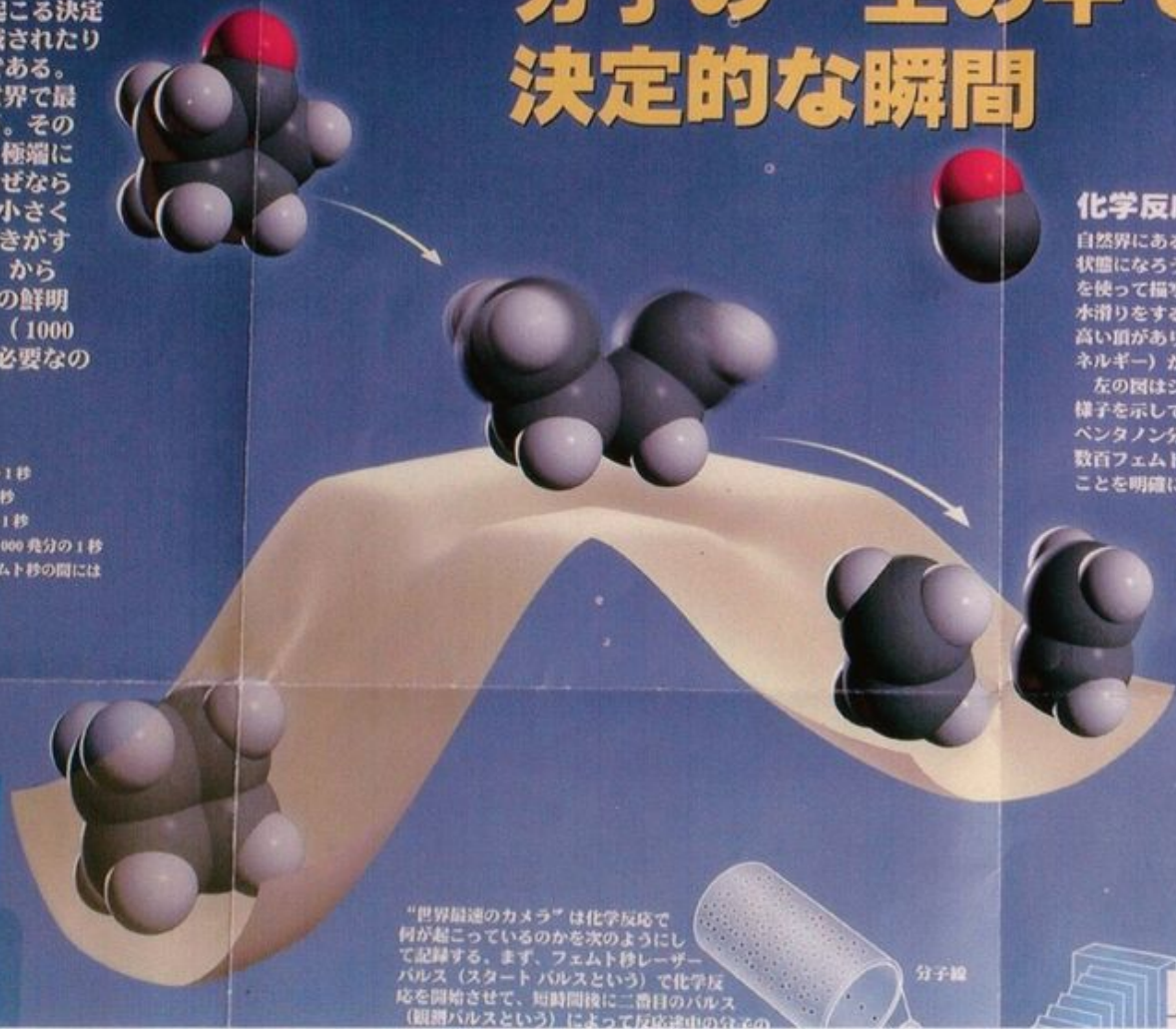


1999 年度ノーベル化学賞

マド・ズウェイルが1999年度ノーベル化学賞を受賞する理由は、化学反応が起こる決定瞬間—化学結合が切れたり、形成されたりする瞬間を初めて明らかにしたからである。ズウェイルの用いた手法は、いわば世界で最速カメラといえるようなものである。そのカメラの“シャッタースピード”は、極端に遅くてもいいものにならない。なぜなら被写体の分子の大きさは非常に小さく（ 10^{-10} メートル）、しかも動きが速い（秒速1000メートルの速さ）からである。化学反応を起こす途中の分子の鮮明な“瞬間像”を取るためには、フェムト秒（ 10^{-15} 秒）のシャッタースピードが必要なのである。

1 ms 1ミリ秒 = 0.001 秒 = 1000 分の 1 秒
 1 μ s 1マイクロ秒 = 0.000001 秒 = 100 万分の 1 秒
 1 ns 1ナノ秒 = 0.000000001 秒 = 10 億分の 1 秒
 1 ps 1ピコ秒 = 0.000000000001 秒 = 1 兆分の 1 秒
 1 fs 1フェムト秒 = 0.000000000000001 秒 = 100 兆分の 1 秒
 1 秒間で光は地球から月まで行けるが、1 フェムト秒の間には人の毛髪の太さ1 本しか進めない。

分子の一生の中で 決定的な瞬間



化学反応一丘を登ったり、

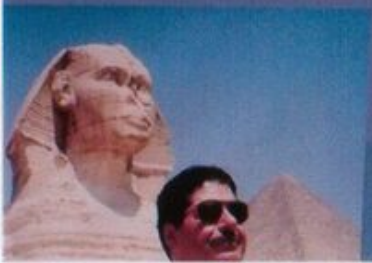
自然界にある全ての物質と同じように、分子は状態になろうとする。この考えによって、化学を使って描写することができる。あるエネルギーを水滑りをする子供のように、最低の地点に行き高い頂があり、それを越えて行くためには、エネルギーが必要になる。

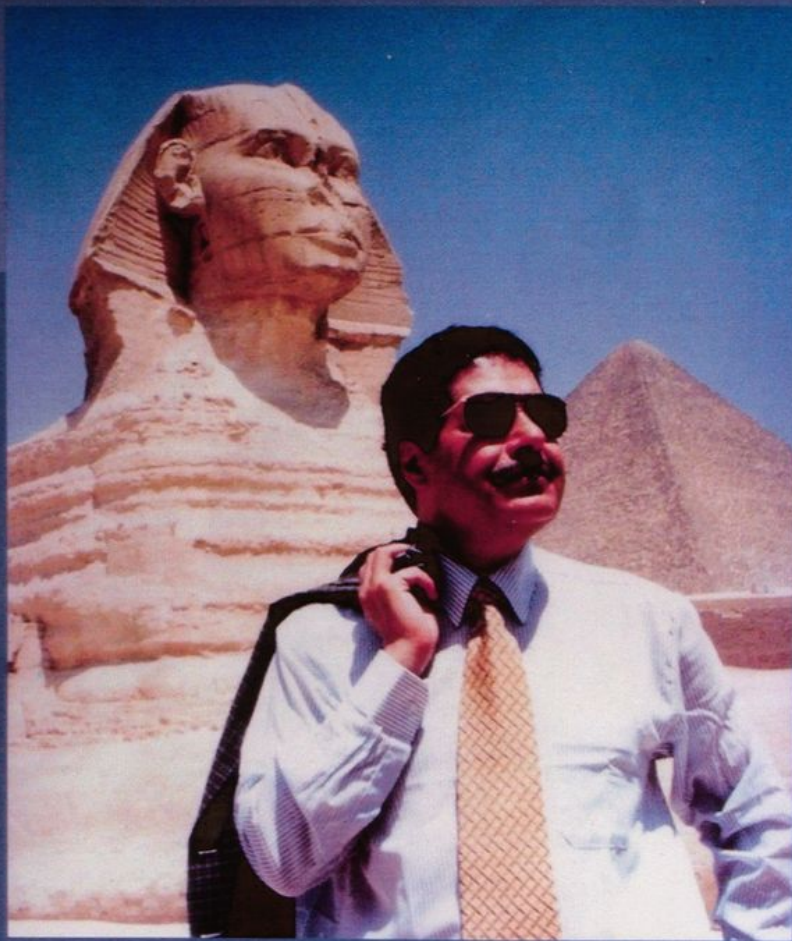
左の図はシクロブタン分子の環が開いてエチレン分子を示している。ズウェイルはこの反応を研究するために、シクロブタン分子をフェムト秒パルスで励起した。数百フェムト秒の寿命をもつ一つの遷移状態を明確にした。この実験によって、シクロブタンが同時に2つの結合が切れる1秒間は一方の結合が切れてから他方の過程で起こるのか、という古くからの疑問が解けた。

“世界最速のカメラ”は化学反応で何が起きているのかを次のようにして記録する。まず、フェムト秒レーザーパルス（スタートパルスという）で化学反応を開始させて、短時間後に二番目のパルス（ストップパルスという）によって反応途中の分子の

分子線

この実験はその分子を直接撮写の代わりに、その分子がもつ物理的性質を測定（スペクトル）し、その分子の





ズウェイルーフェムトランドの王

アーマド・H・ズウェイルはエジプトのアレキサンドリア市近郊で生まれた。彼は、その後、米国に移り、バサデナ市にあるカリフォルニア工科大学（通称、カルテック）において現在まで数十年間研究しており、“フェムトランド”と呼ばれるレーザーフェムト化学研究室を率いている。また、分子科学研究室（LMS）の所長も兼任している。

必要がある。ほぼ 100 年
遷移状態は化学者が観測で
思っていなかった仮定上
だったが、これこそズウ
が正に成功したこと
ある。

“世界最速のカメラ”は化学反応で
何が起きているのかを次のようにし
て記録する。まず、フェムト秒レーザー
パルス（スタートパルスという）で化学反
応を開始させて、短時間後に二番目のパルス
（観測パルスという）によって反応途中の分子の
“絵”を写す。

に対する観測パルスの遅延時間を連続
と、その反応行程に関する一枚の“フ
ィーム”に入る。このようにして、以前
にない極短寿命をもつ遷移状態
を捉え、そこ
に起こるこ

スタートパルス

分子線

観測パルス

レーザー

スペクトル

この実験はその分子を直接描写するわけではない。そ
の代わりに、その分子がもつ特徴的な性質、例えば光
学的性質を測定（スペクトルの測定）した
り、その分子の質量を記録（質量分
析）することによって、反応の途
中の分子を観測する。



上の写真はズウの“カメラ”の一部を撮ったもので、レーザー、ミラー（鏡）、レンズ、プリズム、分子ビーム（分子線）、検出器などが複雑な配置で組み合わされた装置である。

co.caltech.edu/~femto ●「The
Zewail 著、Science 誌、242巻、
States」、A. H. Zewail 著、
Vol 1-2」、A. H. Zewail 著、
1995年、914頁、ISBN 3-527-

●「Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution, Nobel
Symposium 101」、V. Sundström 編、World Scientific, Singapore 社刊、1997年、ISBN 1-86094-039-0。●「The World's
Fastest Camera」、V. K. Jain 著、The World and I 誌、156-163頁、1995年10月。●「Freezing Time - in a Femtosecond」、
J. S. Baskin and A. H. Zewail 著、Science Spectra 14 号、62-71頁（1998年）。●「Ten Years of Femtochemistry: Time
Resolution of Physical, Chemical and Biological Dynamics」、A. W. Castleman and V. Sundström 編、J. Phys. Chem.
-Special Issue, 4021 ページ（1998 年度）

国内配布
訳者

日本化学会 (CSJ)
日本学術振興会 (JSPS)
市村 慎二 (Teijiro Ichimura)

ダニエル電池のように自発的に電位差を発生する電池をガルバニ電池という。ダニエル電池を次のように書くと便利である。

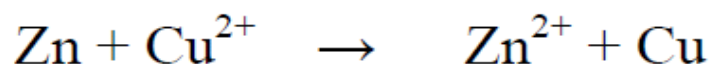


ここで、 $\mid$ はダニエル電池における多孔質の隔壁のように、電位差を生じる界面を表す。水中ではKClの濃厚溶液からなる塩橋などを用いると、溶液が接することによる電位差をほとんどなくすることができる。このように、電位差を無視できる界面で溶液が隔てられている場合には、

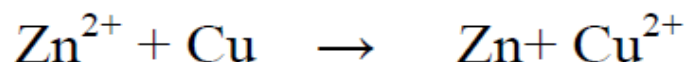
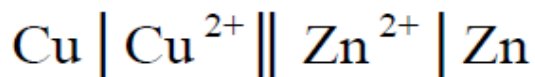


と表し、(3.59)とは区別する。

(3.59)や(3.60)の標記は、右側の電極がカソードで、左側がアノードになるように書く。つまりこれらの標記では、電池の全体反応は、



であり、イオン化傾向から自発的に進むことがわかる。それに対して、(3.60)の電池を左右逆に書くと



となり、この電池反応は自発的には進まない。

電氣的な仕事

電池の起電力は、電流が流れないときに両極間に生じる電位差として定義される。カソードがアノードに対して正の起電力をもつとき、電極反応を進めるためにカソードからアノードに $|z|F$ クーロンの電子を移動させたとする。 $F = 96500 \text{ C}$ は Faraday(ファラデー)定数である。このとき、起電力を E とすると、電池に対してする電氣的な仕事は、

$$w_{\text{ele}} = - |z| FE \quad (3.61)$$

で表される。

一方、(2.71)式

$$dF = \delta w \quad (2.71)$$

で表したように、可逆の条件で系にする仕事は Helmholtz の自由エネルギーに等しい。また、定圧条件では、

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V = w + P\Delta V$$

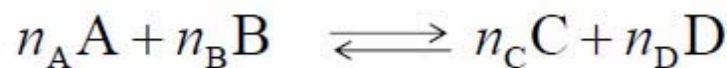
であることがわかる。系にする仕事 w には、(3.61)式

$$w_{\text{ele}} = - |z| FE$$

で表される電氣的な仕事と力学的仕事が含まれているので、

$$\Delta G = w_{\text{ele}} - P\Delta V + P\Delta V = - zFE \quad (3.62)$$

となる。つまり、電池の起電力は、電池反応の Gibbs の自由エネルギー変化に関連づけられる。



の反応について、(3.17)式

$$\begin{aligned} \Delta G &= n_C \mu_C^\circ + n_D \mu_D^\circ - n_A \mu_A^\circ - n_B \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_C^{n_C} p_D^{n_D}}{p_A^{n_A} p_B^{n_B}} \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_C^{n_C} p_D^{n_D}}{p_A^{n_A} p_B^{n_B}} \end{aligned}$$

から、

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^{n_C} a_D^{n_D}}{a_A^{n_A} a_B^{n_B}} \quad (3.63)$$

の関係があることは明らかである。

この式に(3.62)式

$$\Delta G = w_{\text{ele}} - P\Delta V + P\Delta V = -zFE$$

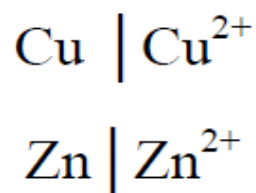
を代入すると、

$$E = E^\circ - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{a_{\text{C}}^{n_{\text{C}}} a_{\text{D}}^{n_{\text{D}}}}{a_{\text{A}}^{n_{\text{A}}} a_{\text{B}}^{n_{\text{B}}}} \quad (3.64)$$

が得られる。ここで、 $E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{zF}$ であり、標準起電力とよばれる。

(3.64)式は、**Nernst (ネルンスト) 式**として知られており、電池や一般の酸化還元反応を理解するための基礎となる関係式である。

Nernst 式には、 E と E° が含まれている。これらはいずれも、電池を構成すれば実測可能である。しかし、(3.60)式のような電池の組み合わせは無限にあり、それらの起電力をすべてあらかじめ求めておくことは、賢明とはいえない。そこで、まず電池反応をすべて半電池として

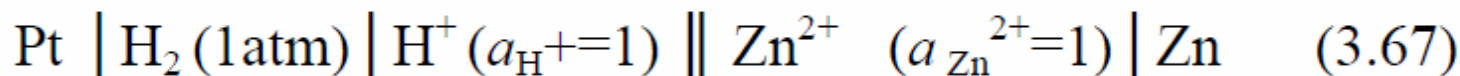
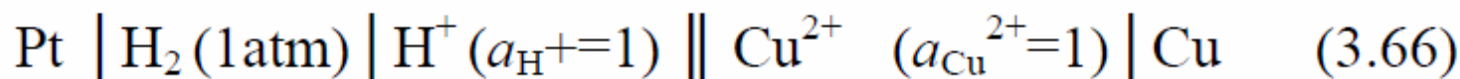


のように表し、次に標準水素電極に対する起電力として半電池反応に E° の値を定義する。

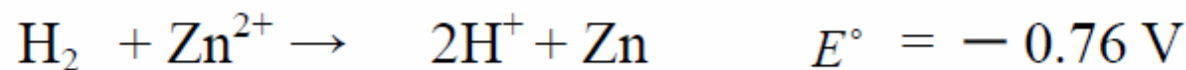
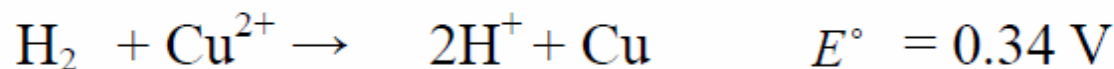
標準水素電極は、



で表される。標準起電力は、標準水素電極を左側(アノード)とし、目的とする半電池反応を右側(カソード)に書く。たとえば、銅と亜鉛については、次のような電池を構成して標準起電力が定義される。

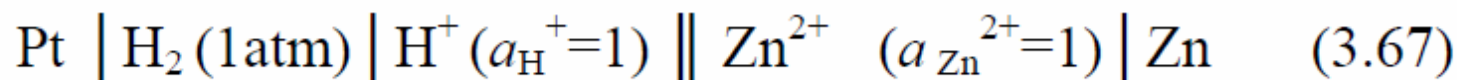
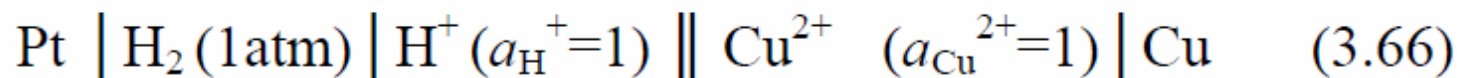


これらの式は、それぞれ



に対応する。

ここで、(3.66)式と(3.67)式



の起電力がそれぞれ正と負になっていることに着目すると、これらの反応の標準自由エネルギー変化は、それぞれ $\Delta G^\circ < 0$ 、 $\Delta G^\circ > 0$ であることがわかる。このことは、気体の水素は銅イオンを還元できるが、亜鉛イオンを還元できないという、イオン化傾向からの予想と矛盾しない。またこれらの値から、銅イオンと亜鉛イオンの活量とともに1のとき、ダニエル電池の起電力は $0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ V}$ であることがわかる。

ダニエル電池に対する Nernst 式は、

$$E = 1.1 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

となり、亜鉛イオンと銅イオンの活量を変えると、起電力がどのように変化するかを定量的に予想することができる。たとえば、亜鉛イオンの活量を一定に保ち銅イオンの活量を 1 桁ずつ小さくすると、25°C で起電力は約 0.03 V ずつ小さくなる。したがって、この電池の起電力を負にすることは事実上不可能である。