電 極 反 応 の 活 性 化 熱

玉 虫 伶 太*

1. は じ め に

近年、電極反応の理論的ならびに実験的解析法が著しく進展し、その結果として種々の系の反応パラメーターが決定されるようになった。それと同時に、電荷移動過程 (charge-transfer process) の速度定数の温度変化から得られる活性化熱に相当する値を用いて、電極面における物質の反応性などに関する反応論的な議論を行なう傾向がみられる。この方法は、反応速度に対する Arrhenius の理論以来、普通の熱化学反応においてはもつとも正統的なもののひとつといえることができる。ところで、電荷移動過程の特長はその活性化の Gibbs 自由エネルギーの中に電気的エネルギーによる項が含まれているということである。これをいいかえれば、電荷移動過程の速度定数は電極電位の関数として表わされることに他ならない。このような性質をもつ速度定数の温度変化から求められる値を用いて反応論的な議論を正しく行なうためには、まず、得られた値の物理的意味について十分な検討を加えておく必要がある。

電極反応の速度に対応する量一例えば、種々の条件下における電流や速度定数などの温度変化に関する理論的検討は既に数多く行なわれており、その結果は代表的な教科書の中にも記載されている¹⁾。特に最近 Vlček はポーラログラフイーの電流・電位曲線に対する温度効果を詳細に解析し、そこから得られる活性化熱の物理的意味を明らかにすると共に、反応論的な議論におけるそれらの有用性と限界とを明確に指摘した²⁾。以下これらの見解を参考にしながら、2, 3 の実験的方法によつて得られる電荷移動過程の活性化熱の内容を吟味し、どのような数値を用いれば、どのような条件のもとで、どの

程度の議論が可能であるかを検討してゆくことにする。さらに、いわゆる“真の活性化熱”を求めるにはどうすればよいか、という問題に対してひとつの試案を提出してみたい。

2. 電荷移動過程の速度定数

電荷移動過程を

とすると、その還元および酸化方向に対する速度定数 k_f および k_b は次のように表わされることが知られている。

$$\begin{aligned} k_f &= {}^{\circ}k_f \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} \Delta\phi \right] \\ {}^{\circ}k_f &= k_f' \exp \left[-\frac{\overrightarrow{\Delta G_0^{\ddagger}}}{RT} \right] \\ k_b &= {}^{\circ}k_b \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} \Delta\phi \right] \\ {}^{\circ}k_b &= k_b' \exp \left[-\frac{\overleftarrow{\Delta G_0^{\ddagger}}}{RT} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

ここで α および β はそれぞれ還元および酸化方向に対する転移係数 (transfer coefficient), n は電荷移動過程に関与する電子の数, F はファラデー定数, R は気体定数, T は絶対温度である。 $\Delta\phi$ は電極相が溶液相に対してもつガルバ電位差 (Galvani potential difference) で、電極相および溶液相の内部電位 (inner potential) をそれぞれ ϕ_s および ϕ_σ とするとき ϕ_s

$-\phi_\sigma$ に等しい*。 ${}^{\circ}k_f$, ${}^{\circ}k_b$ および $\overrightarrow{\Delta G_0^{\ddagger}}$, $\overleftarrow{\Delta G_0^{\ddagger}}$ は、それぞれ、 $\Delta\phi=0$ のときの速度定数および活性化の自由エネルギー、また k_f' , k_b' はいずれも定数である。(2)式の関係は電荷移動過程の活性化の自由エネルギーに対する電気的エネルギー

* 東北大学理学部化学教室

* ガルバ電位差および内部電位については例えば文献 4 を参照。

ギーの寄与を考察することによつて導かれる*。

さて、電極-溶液間のガルバ電位差 $\Delta\phi$ は化学的組成の異なる 2 相間の内部電位の差であるから、既に Gibbs や Guggenheim によつて指摘されているように実測不可能な量である。^{3,4)} そこで、実験的に直接測定できる量を用いて(2)式をかきかえておくと都合がよい。われわれがポテンシオメーターなどによつて実測できるのは、問題の作用電極が適当な基準電極に対してもつ電位差 E である。いま、基準電極の電極-溶液間のガルバ電位差を $\Delta\phi_r$ とすれば、 E は近似的に

$$E = \Delta\phi - \Delta\phi_r \quad (3)$$

で与えられる。そこで、 E を用いて k_f , k_b を表わすと、(2)および(3)式より

$$\begin{aligned} k_f &= k_f^\circ \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} E \right] \\ k_f &= {}^\circ k_f \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} \Delta\phi_r \right], \\ k_b &= k_b^\circ \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} E \right] \\ k_b &= {}^\circ k_b \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} \Delta\phi_r \right] \end{aligned} \quad (4)$$

の関係が得られる。

問題の酸化還元系の標準電位 E_e° においては還元および酸化方向の速度定数は相等しく、

$$\begin{aligned} k_s &= k_f^\circ \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} E_e^\circ \right] \\ &= k_b^\circ \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} E_e^\circ \right] \\ &= {}^\circ k_f \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} \Delta\phi_e^\circ \right] \\ &= {}^\circ k_b \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} \Delta\phi_e^\circ \right] \end{aligned} \quad (5)$$

の関係が成立する。 k_s を標準速度定数(standard rate constant)とよぶことにしよう。 $E = 0$ に対応する k_f° または k_b° の値は、 E の測定の際に用いた基準電極の種類に左右され、問題の過程に固有なものとはいえない。これに対し、 k_s は基準電極の種類に無関係で、特定の電荷移動過程に固有な定数となる。

3. 電荷移動過程の活性化熱

反応速度理論によると普通の熱化学反応の活性化熱は通常定圧下における速度定数の温度変化から求められる。ところで、(2)または(4)式から明らかなように、電荷移動過程の速度定数は電極電位 ($\Delta\phi$ または E) の関数であるから、その温度変化を検討する際に電極電位をどのように規定するかが問題になる。これには便宜上次の 2 つの方法が考えられる。すなわち、(a) $\Delta\phi$ または E が一定の条件下で温度変化を求める方法と、(b) 過電圧 η が一定の条件下で温度変化を求める方法とである。過電圧 η は、ある電流が流れているときの作用電極電位とその系の平衡電位 ($\Delta\phi_e$ または E_e) との差

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e = E - E_e \quad (6)$$

で定義される。したがつて、 η は問題の系の平衡電位を基準としたときの作用電極の電極電位に相当するわけで、そのような観点からみれば、(b)の方法は(a)の特別な場合と考えることもできる。次にこのような方法で実際に求められる“みかけの活性化熱”の内容について検討してみよう。その際、速度定数を表わす式の中に含まれている k_f' , k_b' および α , β の温度による変化は一応無視しうるものと仮定することにする*。

(a) 電極電位を一定に保つ場合

まず、 $\Delta\phi = \text{一定}$ の条件を実験的に実現できるものと仮定すれば、この条件下における k_f の温度変化に対しては(2)式から

$$\left(\frac{\partial \ln k_f}{\partial T} \right)_{\Delta\phi} = \frac{\partial \ln {}^\circ k_f}{\partial T} + \frac{\alpha n F}{RT^2} \Delta\phi \quad (7)$$

$$\frac{\partial \ln {}^\circ k_f}{\partial T} = \frac{\overrightarrow{\Delta H_0^\ddagger}}{RT^2} \quad (8)$$

の関係が導かれる。ここで $\overrightarrow{\Delta H_0^\ddagger}$ は、電極-溶

*厳密にはこれらの項も温度の関数と考えるべきであり (例えば文献 1, Agar の論文を参照), このこと自体興味ある問題であるが、便宜上次ここでは一切ふれないことにする。近似的には、これらの項の温度依存性は比較的少なく、したがって、これから問題にする活性化熱の内容がそれによって大きく左右されることはないものと考えてよい。

* 文献 1 中の教科書を参照。

液間に電位差がない場合 ($\Delta\phi=0$) における活性化熱で、電荷移動過程の還元方向に対する“真の活性化熱”と考えることができる。このような意味で、もし $\vec{\Delta H}_0^\#$ を求めることができれば、その値は問題の過程に固有なものとなり、しかもその内容は通常の熱化学反応の場合と同じ基準のもとに議論することのできるものとなる。しかし、既にのべたように $\Delta\phi$ は実測できない量であるから、この方法によつて $\vec{\Delta H}_0^\#$ を求めることは少なくとも原理的には不可能な問題である*。

そこで、われわれが実際に取扱うことのできる量、すなわち特定の基準電極に対する電極の電位 E を一定に保つ条件下における k_f の温度変化を考えてみよう。いま、作用電極と基準電極とを含む系全体をつねに温度平衡に保ちながら系の温度を変化してゆくときに得られる“みかけの活性化熱”を $(\vec{\Delta H}^\#)_E$ とすると、(4)式より k_f の温度変化に対して次の関係が成立する。

$$\left(\frac{\partial \ln k_f}{\partial T}\right)_E \equiv \frac{(\vec{\Delta H}^\#)_E}{RT^2} = \frac{\partial \ln k_f}{\partial T} + \frac{\alpha n F}{RT^2} E \quad (9)$$

$$\frac{\partial \ln k_f}{\partial T} = \frac{\vec{\Delta H}_0^\#}{RT^2} - \frac{\alpha n F}{RT} \frac{\partial \Delta\phi_r}{\partial T} + \frac{\alpha n F}{RT^2} \Delta\phi_r \quad (10)$$

したがつて、 $(\vec{\Delta H}^\#)_E$ の内容は

$$(\vec{\Delta H}^\#)_E = \vec{\Delta H}_0^\# - \alpha n F T \frac{\partial \Delta\phi_r}{\partial T} + \alpha n F \Delta\phi_r + \alpha n F E \quad (11)$$

で与えられることになる。さらに、基準電極の電極電位 $\Delta\phi_r$ に対して Gibbs-Helmholtz の式が成立するものと仮定すれば

$$\Delta H_r = n F T \frac{\partial \Delta\phi_r}{\partial T} - n F \Delta\phi_r \quad (12)$$

となり、(11)式は次のようにかきかえられる。

* 酸化方向の k_b についても全く類似の考察を行なうことができる。したがつて、以後本稿では主に還元方向について論ずることとする。

$$(\vec{\Delta H}^\#)_E = \vec{\Delta H}_0^\# - \alpha \Delta H_r + \alpha n F E \quad (13)$$

ここで ΔH_r は基準電極の電極反応に関する反応熱を意味する。そこで、 $E=0$ の条件、すなわち k_f° の温度変化から得られる値 $(\vec{\Delta H}^\#)_{E=0}$ は

$$(\vec{\Delta H}^\#)_{E=0} = \vec{\Delta H}_0^\# - \alpha \Delta H_r \quad (14)$$

で表わされることがわかる。

$(\vec{\Delta H}^\#)_{E=0}$ は“真の活性化熱” $\vec{\Delta H}_0^\#$ のほかに、電極電位の測定に用いた基準電極の性質に関する項を含んでいるために、問題の電荷移動過程に固有な量とはいえない。もし、 α および ΔH_r がわかれば(14)式によつて $(\vec{\Delta H}^\#)_{E=0}$ より $\vec{\Delta H}_0^\#$ を決定できるわけであるが、 $\Delta\phi_r$ が実測不可能であることと関連して ΔH_r も未知の量であり、したがつて上記の方法で $\vec{\Delta H}_0^\#$ を求めることは不可能と思われる。Nernst は平衡電極電位を表示するのに標準水素電極を基準とすることを提唱し、その ΔH_r を便宜上ゼロと仮定した。この仮定は各種の平衡電位の温度変化を相対的に比較する場合には便利であるが、電荷移動過程の活性化熱を検討する際には何ら理論的な利点をもたない点に注意する必要がある。

電極電位 E = 一定 の条件で k_f の温度変化を検討する場合に、基準電極の温度をつねに一定 (例えば 25°C) に保ち、作用電極の温度だけを変化してゆく方法も考えられる。このときには基準電極の電極電位の温度変化、 $\partial \Delta\phi_r / \partial T$ はゼロとなるが、温度の異なる2つの電極系が接触することに伴う一種の熱電効果 (thermo-electric effect) を考慮にいれなければならない。この熱電効果はあまりよくわからない量であり、したがつて、このような方法の価値は事実上少ないものと思われる。

(b) 過電圧を一定に保つ場合

過電圧一定の条件下で得られる“みかけの活性化熱”の典型的な例としては、いわゆる交換電流 (exchange current) の温度変化にもとづく値をあげることができる。これは $\eta=0$ の条件に対応するものであり、電極電位 $\Delta\phi$ を一定にするというのではなく、つねに系の平衡状態を保ちながら、そのときの速度定数の温度変化

を検討する方法である。その特殊な場合として、標準速度定数 k_s の温度変化を解析してみよう。

いま、 k_s の温度変化から得られる“みかけの活性化熱”を $\Delta H_s^\ddagger$ とすると、その内容は(5)式より次のように与えられる*。

$$\frac{\partial \ln k_s}{\partial T} = \frac{\Delta H_s^\ddagger}{RT^2} \quad (15)$$

$$\Delta H_s^\ddagger = \vec{\Delta H}_0^\ddagger + \alpha n F \Delta \phi_e^\circ - \alpha n F T \frac{\partial \Delta \phi_e^\circ}{\partial T} \quad (16)$$

ここで $\Delta \phi_e^\circ$ は問題の系の標準電極電位（基準電極に対して測った値ではない）である。ここでもまた $\Delta \phi_e^\circ$ に対して Gibbs-Helmholtz の式を適用できるものと仮定すれば

$$\Delta H_s^\ddagger = \vec{\Delta H}_0^\ddagger - \alpha \Delta H_e^\circ \quad (17)$$

とかくことができる。 ΔH_e° は電荷移動過程の標準状態における反応熱を意味する。

以上の関係から明らかなように、 $\Delta H_s^\ddagger$ の値は実験に用いた基準電極の性質には無関係で、問題の電荷移動過程に固有な量であるが、“真の活性化熱”そのものではないことがわかる。 ΔH_e° は一般に未知量であるから、 $\Delta H_s^\ddagger$ の値より $\vec{\Delta H}_0^\ddagger$ を求めることはできない。

4. “みかけの活性化熱”からどんなことがいえるか？

いままでのべてきたことからわかるように、通常の実験的方法によつて得られる電荷移動過程の活性化熱は何れも“真の活性化熱” $\vec{\Delta H}_0^\ddagger$

Table I. Apparent Heat of Activation and Standard Rate Constant of Various Systems (Temp. 20°C)

System	k_s , cm sec ⁻¹	$\Delta H_s^\ddagger$, kcal. mole ⁻¹	Ref.
Bi-Hg/Bi (III), 1M HClO ₄	3.0×10^{-4}	10.0	5)
Cd-Hg/Cd (II), 1M KNO ₃	~0.6	~5	5)
Hg/Cr(CN) ₆ ⁴⁻ , Cr(CN) ₆ ³⁻ , 1M KCN	2.5×10^{-1}	small	6)
Cu-Hg/Cu (II), 1M KNO ₃	4.5×10^{-2}	9.0	5)
Cu-Hg/Cu(NH ₃) ₂ ⁺ , 1M NH ₃ -1M NH ₄ Cl	1.1×10^{-2}	5.0	5)
Cu-Hg/Cu(en) ₂ ²⁺ , 1M enHCl-1M en	3.7×10^{-2}	0.0	5)
Hg/Eu (II), Eu (III), 1M KCl	2.1×10^{-4}	9.0	6)
Hg/Eu (II), Eu (III), 1M KI	1.6×10^{-3}	9.5	6)
Hg/Eu (II), Eu (III), 1M KSCN	8.0×10^{-3}	7.5	6)
Pt/Fe (II), Fe (III), 1M HClO ₄	5×10^{-3}	9	6)
Pt/Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , 1M KCl	9×10^{-2}	4	6)
Pt/Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , 0.5M K ₂ SO ₄	13×10^{-2}	4	6)
Pt/Fe(Ox) ₃ ⁴⁻ , Fe(Ox) ₃ ³⁻ , 0.5M K ₂ Ox	9×10^{-3}	3	6)
Hg/Ti (III), Ti (IV), 1M tartaric acid	9.0×10^{-3}	7.0	6)
Hg/V (II), V (III), 1M HClO ₄	4.0×10^{-3}	6.5	6)
Hg/V (II), V (III), 1M HClO ₄ ^a	3.64×10^{-3}	7.6	7)
Hg/V (II), V (III), 0.5M K ₂ Ox	1.4×10^{-3}	5.5	6)
Zn-Hg/Zn (II), 1M KNO ₃	3.5×10^{-3}	8.8	5)
Zn-Hg/Zn (II), 1M KCl	4.0×10^{-3}	8.6	5)
Zn-Hg/Zn (II), 1M KSCN	1.7×10^{-2}	7.0	5)
DME/Zn (II) 1M NaClO ₄ , 2 × 10 ⁻⁶ M LEO ^b	2.3×10^{-3}	10.7	8)

en, ethylenediamine; Ox, oxalate; LEO, polyoxyethylene lauryl ether.

a. Temp. 25°C, $\alpha = 0.57 \sim 0.50$.

b. Temp. 25°C, $\alpha = 0.47$.

* $\Delta H_s^\ddagger$ は還元および酸化方向に対して共通な量である。

それ自体ではなく、かなり複雑な物理的意味をもつものといえることができる。したがって、そ

のような量を用いて電荷移動過程に関する反応論的な考察を行なうといった試みには種々検討すべき問題が含まれているものと思われる。

従来、標準速度定数 k_s の温度変化から得られる $\Delta H_s^\ddagger$ に相当する値は種々の系について決定されている。表 I はその具体的な例を示したものである。ところで、 $\Delta H_s^\ddagger$ の内容は(17)式が示すように、反応論的な量 $\vec{\Delta H}^\ddagger$ および α と平衡論的な量 ΔH_e° とを共に含んでいる。したがって、厳密にいうと $\Delta H_s^\ddagger$ の値と物質の反応性などを直接結びつけて議論することは必ずしも正しいとはいえない。もちろん、 $\vec{\Delta H}^\ddagger$ にくらべて $\alpha \Delta H_e^\circ$ の寄与が十分に小さいとき

には $\Delta H_s^\ddagger$ が近似的に $\vec{\Delta H}^\ddagger$ に等しくなるし、また、一連の系において $\alpha \Delta H_e^\circ$ が相等しい場合には $\Delta H_s^\ddagger$ を用いて $\vec{\Delta H}^\ddagger$ の値を相対的に比較検討することができる。しかし、このような条件が成立するという根拠がない限り、種々の系の反応性の検討などの目的には $\Delta H_s^\ddagger$ の値は必ずしも適当なものではない。

一方、 k_f° の温度変化からえられる $(\vec{\Delta H}^\ddagger)_{E=0}$ に関する報告はさほど多くないと思われる。すでに指摘したように $(\vec{\Delta H}^\ddagger)_{E=0}$ の値は、基準電極の電荷過程の反応熱 ΔH_r に関する項を含んでおり、問題の系に固有なものではない。しかし、一連の実験において同一の基準

Table II. Heat of Activation and Other Kinetic Parameters of the Reduction of Some Cobalt(III) Complexes at the Dropping Mercury Electrode (Solution ; 0.14M HClO₄, 1.26M NaClO₄ ; Reference Electrode ; 0.1N Calomel Electrode).^{a)}

Complex	$k_f^\circ / \sqrt{D}$ ^(a)	$(\vec{\Delta H}^\ddagger)_{E=0}$, kcal.	α
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	2.1×10^{-4}	12.6	0.67
Co(NH ₃) ₅ H ₂ O ³⁺	2.6×10^{-2}	9.5	0.56
Co(NH ₃) ₅ NO ₃ ²⁺	1.7×10^{-1}	9.3	0.53
Co(NH ₃) ₅ NO ₂ ²⁺	1×10^{-3}	15.2	0.59
Co(NH ₃) ₅ F ²⁺	4.2×10^{-4}	11.2	0.51
Co(NH ₃) ₅ F ²⁺ ^(b)	1.3×10^{-3}	6.8	0.51
Co(NH ₃) ₅ Fo ²⁺	4.8×10^{-4}	7.5	0.63
Co(NH ₃) ₅ Ac ²⁺	9.5×10^{-4}	8.3	0.65
Co(NH ₃) ₅ Po ²⁺	9.5×10^{-4}	8.5	0.64
Co(NH ₃) ₅ N ₃ ²⁺	1.1×10^{-1}	10.5	0.55
Co(NH ₃) ₅ (ONO) ²⁺	7×10^{-4}	15	0.5
Co(NH ₃) ₅ (OxH) ²⁺	9.2×10^{-4}	12.7	0.59
Co(NH ₃) ₅ (FuH) ²⁺ ^(b)	6.7×10^{-4}	12.5	0.73
Co(NH ₃) ₅ (MaH) ²⁺ ^(b)	1.3×10^{-3}	12.5	0.76
Co(NH ₃) ₅ (FuCH ₃) ²⁺ ^(b)	6.8×10^{-4}	12.0	0.71
Co(NH ₃) ₅ SO ₄ ⁺	3.8×10^{-3}	9.3	0.49
cis-Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂ ³⁺	2.8	8.0	0.55
trans-Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂ ³⁺	8.5×10^{-1}	7.5	0.52
cis-Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ ⁺	2.3×10^{-2}	14.2	0.54
trans-Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ ⁺	1.9×10^{-4}	15.5	0.6
cis-Co(NH ₃) ₄ Ac ₂ ⁺ ^(b)	2.5×10^{-1}	6.0	0.55
trans-Co(NH ₃) ₄ Ac ₂ ⁺ ^(b)	3.3×10^{-1}	4.8	0.52

Fo, formate ; Ac, acetate ; Po, propionate ; Ox, oxalate ; Fu, fumarate ; Ma, maleate.

a. D is the diffusion coefficient of the depolarizing particle.

b. In 1.4M HClO₄.

電極を用いるならば ΔH_r は一定となり、したがって、これらの系の転移係数 α が（少なくとも近似的に）等しければ、 $(\Delta \vec{H}^\ddagger)_{E=0}$ を用いて $\Delta \vec{H}_0^\ddagger$ を相対的に比較検討できるという利点をもっている。Vlček はこの点に着目し、 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6 \text{L}^{n-}$ および $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4 \text{L}_2^{n-}$ (L は各種 Co^{III} のリガンドを表わす) の滴水銀電極による還元反応の $(\Delta \vec{H}^\ddagger)_{E=0}$ の値 (表 II) がそれら錯イオンの励起エネルギー (excitation energy) と直線関係を示すことから、錯イオンの構造と反応性との関係を論じている²⁹⁾。この研究は、基準電極および α に対する上記の条件が満足される限り、 $(\Delta \vec{H}^\ddagger)_{E=0}$ (または $(\Delta \vec{H}^\ddagger)_E$) の値は電荷移動過程の反応論的考察に際して極めて有効であることを示す典型的な例といえることができる。

基準電極としては ΔH_r のできるだけ小さいものを用いるのが理想的であることは当然であるが、 ΔH_r の値が不明である以上、基準電極に何をえらぶかは実際上重要ではない。上記の目的のために標準水素電極を用いるのは理論的に何ら意味がないことは既にのべたとおりである。結論として、電荷移動過程の“真の活性化熱”を相対的に比較するには、転移係数の効果に十分な考慮をはらった上で、 $\Delta H_r^\ddagger$ よりむしろ $(\Delta \vec{H}^\ddagger)_E$ を用いる方が合理的である点を再度強調しておこう。

5. “真の活性化熱”を求める試み—電極電位に対する ϕ 尺度の応用

いままでのべてきたように、電荷移動過程の“真の活性化熱”は厳密には決定できない量である。しかし、もし何らかの方法で電極-溶液間のガルバ電位差を近似的にでも知ることができれば“真の活性化熱”を求めうるはずである。ところで、われわれが実測できるのはあくまでも2つの電極間の電位差であるから、この問題は結局、ある温度範囲にわたって理論的に $\Delta \phi = 0$ と考えられる基準電極が存在するかどうかという点に帰着する。もし、このような基準電極に対して測った作用電極の電位を E とすれば、

$$(\Delta \vec{H}^\ddagger)_{E=0} = \Delta \vec{H}_0^\ddagger$$

となるであろう。 $(\Delta \vec{H}^\ddagger)_{E=0}$ の値は、このような条件下での $E=0$ における速度定数 k_f° の温度変化から直接求めることができる。

ところで、このような条件を満足する電極がはたして実在するものであろうか？ この間に答えることは極めて困難であるが、近似的には次にのべる“金属のゼロ電荷の電位 (potential of zero-charges of metal)”の概念を上記の目的に利用できるように思われる。

$\Delta \phi = 0$ の条件を満足する電極、すなわちゼロ電極 (null electrode) に関する研究は古くから行なわれているが、未だに完全なゼロ電極を実現することは成功をみていない。今世紀の当初においては、特定の条件下における電気毛管極大の電位が $\Delta \phi = 0$ の条件に対応するものと考えられたこともあるが、後に Frumkin はその誤りを指摘し、電気毛管極大の電位を“金属のゼロ電荷の電位”または“金属のゼロ点 (null-point of metal)”とよんだ。¹⁰⁾ ここではある金属 M のゼロ点が標準水素電極に対してもつ電位を ${}_M E_{q=0}$ で表わすことにする。もし、電極-溶液間のガルバ電位差が電極面の電荷と、溶液側から電極面へひきつけられる反対荷電のイオンの層とだけできまるものならば ${}_M E_{q=0}$ は $\Delta \phi = 0$ の条件に対応する電位とみなすことができる。ところで実際にはイオンの吸着や極性溶媒分子 (例えば H_2O) の配向などが電位差に影響を及ぼすために上記の条件は厳密には満足されない¹¹⁾。しかし、この種の影響が比較的小さければ、“金属のゼロ点”を基準にえらぶことによつて、作用電極の $\Delta \phi$ を近似的に知ることができるわけである。

種々の金属のゼロ点に関する詳細な研究は主に Frumkin およびその共同研究者達によつて行なわれた。実験的には、界面活性な物質を全く含まないような溶液中における電気毛管曲線や電気容量の測定などから ${}_M E_{q=0}$ の値を決定することができる。表 III は各種金属の ${}_M E_{q=0}$ の値を示したものである¹²⁾。

通常われわれが実験的に測定して得られる電極電位は次の関係によつて容易に“金属のゼロ

Table III. Null-points of Metals, ${}_ME_{q=0}$ (V. vs. NHE)¹²⁾

Metal :	Na-Hg ^a	Tl	Cd	Pb	Zn	Ga
${}_ME_{q=0}$:	-1.79	-0.82	-0.72	-0.67	-0.64	-0.60
Metal :	Co	Cr	Zn-Hg ^a	Al	Tl-Hg ^a	Sn
${}_ME_{q=0}$:	-0.51	-0.45	-0.46	-0.40	-0.36	-0.34
Metal :	Cd-Hg ^a	Hg	Cu-Hg ^a	Ag	Fe	Cu
${}_ME_{q=0}$:	-0.34	-0.19	-0.18	+0.05	0.02	+0.10
Metal :	C _{act}	Ni	Pt-H	Te	Pt-O	
${}_ME_{q=0}$:	+0.20	+0.21	+0.25	+0.60	~1.0	

a. Values corresponding to 0.01 in terms of the molal fraction of metal in amalgam.

点”を基準とする値に換算することがきる。いま、ある金属 M を作用電極とした場合の電極電位（標準水素電極 対比の値）を ${}_ME$ とすれば、M のゼロ点 (${}_ME_{q=0}$) を基準とする作用電極の電極電位 ${}_ME_\phi$ は

$${}_ME_\phi = {}_ME - {}_ME_{q=0}$$

によつて与えられる。一例として亜鉛電極の標準電位を考えてみる。標準水素電極尺度による亜鉛電極の標準電位は ${}_ZnE_e^\circ = -0.76V$., 一方、亜鉛のゼロ点の電位は ${}_ZnE_{q=0} = -0.64V$. (表 3) であるから、亜鉛のゼロ点を基準とする標準電位は

$$({}_ZnE_\phi)_e^\circ = -0.76 - (-0.64) = -0.12V.$$

となる。このように、電極金属のゼロ点を基準として表わされた電極電位の値は Antropov によつて“ ϕ 尺度 (ϕ -scale)”となづけられている¹³⁾。

金属のゼロ点の性質の中で特に注目すべき点は、多くの金属 (Tl, Cd, Pb, Zn, Ga, Te) において ${}_ME_{q=0}$ の値が、水溶液中と熔融塩中とで大差がないことである。これは、電位に対する極性水分子の吸着の影響はあまり大きくないことを示すものと思われる。また、この事実は ${}_ME_{q=0}$ の温度変化は事実上無視できる程度のものであることを意味している。したがつて、このような基準をとることによつて、少なくとも近似的には、作用電極の $\Delta\phi$ を知る可能性があると考えられる。

さらに Antropov は、 ϕ 尺度による電極電位の値は通常の基準電極を用いた場合の値 (例

えば標準水素電極尺度) と異なり、溶液に対して電極がもつ電荷と真接関連するものである点を強調し、特に電気化学における反応論的な問題の解析には有効であることを指摘している。彼はこの概念を金属の腐蝕の問題に適用し、 ϕ 尺度を用いることによつて種々の inhibitor の作用を系統的に説明しうることを示した。^{12,13)}

周知のように、電極反応は電極と溶液との界面で進行するものであり、電極物質（または電極中の電子）がみかけ上反応関与物質のひとつとして作用するものであるから、電極が溶液に対してもつ電荷が大きな役割を演ずるのは当然のことである。電流・電位曲線上にしばしば現われる極小現象¹⁴⁾や電極反応に対する界面活性物質の効果¹⁵⁾などは、電極の電荷の顕著な影響を示す曲型的な例と思われる。したがつて、電極反応の解析に際しては、電極電位としてできるだけ電極-溶液間のガルバ電位差 $\Delta\phi$ に近い値をとるのが理想的であり、このような観点から Antropov の提唱している ϕ 尺度は大きな意義をもつものと考えてよい。 ϕ 尺度による電極反応の検討例はまだ比較的少なく、その有用性は未知数であるが、今後この方面の研究を行なう際には ϕ 尺度の概念に十分な考慮をほらう必要があるであろう。

6. お わ り に

本稿では主に電荷移動過程の活性化熱の理論的内容を検討し、通常の実験的方法によつて求められるのはあくまでも“みかけ”の値であつ

て、普通の熱化学反応の活性化熱と同じ基盤の上に立つて論じうる性質のものではないことを指摘してきた。このように、電荷移動過程の“みかけの活性化熱”は理論的に複雑な内容のものであるが、このことから直ちに、実験的に得られた値が無意味なものであると断言してはならない。事実、特定な条件が満足される場合には（一連の系において電位測定に同一の基準電極を用い、かつそれらの反応の転移係数 α が等しい場合）、一定電位における速度定数の温度変化から得られる“みかけの活性化熱”が“真の活性化熱”の相対的变化を示すことに着目し、反応性と構造との関係を論ずることに成功した Vlček の研究^{2,9)}に注目していただきたい。重要なのは、実験的に求められた数値の物理的意味を正しく理解した上で、どのような条件のもとで、どの程度の議論が可能であるかを十分に考慮することである。

ところで、電荷移動過程の“みかけの活性化熱”の複雑さは全て、“化学的組成の異なる2相間のガルバ電位差は実測できない”という根本的な制約にもとづくものである。この制約は、活性化熱の問題に限らず、電極反応一般の解析にひとつの大きな壁をなしているものと考えられる。しかし、この制約は“2相間のガルバ電位差がゼロである電極系は存在しない”ということの意味するものではなく、少なくとも近似的にはそのような系を考えうるはずである。電極物質のゼロ点を基準として電極電位を表わす方法(ϕ 尺度)は、このような考えにもとづくひとつの試案ということができよう。この観点から前節において ϕ 尺度の基本的性質を紹介したわけであるが、この概念が電極反応解析にどの程度役立つかはむしろ今後の研究に期待すべき問題である。（昭36-10-30受理）

文 献

- 1) 例えば, J.N. Agar, *Discuss. Faraday Soc.*, **1**, 81 (1947); P. Delahay, “New Instrumental Methods in Electrochemistry”, Interscience, 1954; R. Audubert, “Les Ions en Solution”, II, Presses Universitaires de France, 1955; G. Kortüm “Lehrbuch der Elektrochemie”, Verlag Chemie, 1957; 田中, 玉虫, “電極反応”, 岩波書店, 1956.
- 2) A.A. Vlček, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **24**, 3538 (1959).
- 3) E.A. Guggenheim, “Thermodynamics”, North-Holland Pub., 1950.
- 4) R. Parsons, “Modern Aspects of Electrochemistry” (Ed.: J. O'M. Bockris), Butterworth, 1954.
- 5) J.E.B. Randles, K.W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 951 (1952).
- 6) J.E.B. Randles, K.W. Somerton, *ibid.*, 937(1952).
- 7) J.E.B. Randles, *Can. J. Chem.*, **37**, 238 (1959).
- 8) 田中, 石橋, 玉虫: 1961年度ポーログラフ討論会(福岡)で発表
- 9) A.A. Vlček, “Proceedings of the Sixth International Conference on Coordination Chemistry”, pp.590-603, 1961.
- 10) A.N. Frumkin, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, **7**, 235 (1928).
- 11) N.K. Adam, “The Physics and Chemistry of Surfaces”, Oxford, 1949.
- 12) L.I. Antropov, *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 309 (1958)
- 13) L.I. Antropov, S.N. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 531 (1958); **36**, 451 (1959).
- 14) 例えば, A. Frumkin, *Z. Elektrochem.*, **59**, 807 1955; L. Gierst, “Transactions of the Symposium on Electrode Processes”, John Wiley & Sons, 1961; R. Tamamushi, T. Takeuchi, N. Tanaka, XVIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry (Montreal, Canada), 1961.
- 15) 例えば, 玉虫: ポーログラフイーの研究, **3**, 56 (1955); N. Tanaka, R. Tamamushi, A. Takahashi, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **25**, 3016 (1960).

1) 例えば, J.N. Agar, *Discuss. Faraday Soc.*, **1**, 81 (1947); P. Delahay, “New Instrumental Meth-

Summary

Heat of Activation of Electrode Reaction

By Reita TAMAMUSHI

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University)

Recently, the theory and the experimental methods of electrode reaction have made a great progress, and kinetic parameters of various systems have been determined. According to theory of reaction kinetics, the heat of activation can be obtained from the relation between the rate constant and the temperature, which is very useful to the study of reaction mechanism. In applying this method to the electrode reaction, we must remember that the Gibbs free energy of activation of the charge-transfer process includes the term corresponding to the electrical energy, in other words, the rate constant of this process is a function of the electrode potential. The question is "What is the physical meaning of the heat of activation of charge-transfer process?" In this review the author tries to present a brief discussion on the problem mentioned above.^{1,2)}

The experimental methods for determination of the heat of activation of charge-transfer process can be divided into two groups: the measurement of the dependence of the rate constant on the temperature (a) under the constant electrode potential, and (b) under the constant over-potential.

If the Galvani potential difference, $\Delta\phi$, between the working electrode and the solution could be determined experimentally, "the true heat of activation" of the reduction process, $\vec{\Delta H}_0^\ddagger$, which corresponds to the heat of activation at $\Delta\phi=0$, might be obtained by the relation:

$$\frac{\partial \ln {}^0k_f}{\partial T} = \frac{\vec{\Delta H}_0^\ddagger}{RT^2}, \quad (1)$$

where 0k_f means the rate constant of the reduction (forward) process at $\Delta\phi=0$. The physical meaning of "the true heat of activation" is the same as the heat of activation of ordinary chemical reactions, and its value can be used for analysis of the reaction mechanism. The determination of $\vec{\Delta H}_0^\ddagger$ according to eq. (1), however, is practically impossible, because the Galvani potential difference between the electrode and the solution is an unmeasurable quantity. Only the potential difference, E , between the working electrode and a suitable reference electrode can be measured experimentally. "The apparent heat of activation", $(\vec{\Delta H}^\ddagger)_{E=0}$, obtained from the temperature dependence of the forward rate constant, k_f° , at $E=0$, is given by

$$(\vec{\Delta H}^\ddagger)_{E=0} = \vec{\Delta H}_0^\ddagger - \alpha \Delta H_r, \quad (2)$$

where α is the transfer coefficient of the charge-transfer process at the working electrode and ΔH_r the heat of reaction of the reference electrode. This relation shows that the value of $(\vec{\Delta H}^\ddagger)_{E=0}$ depends on the nature of the reference electrode used for measurement of the electrode potential, E . Therefore, it is not characteristic to the charge-transfer process considered.

Another heat of activation, $\Delta H_s^\ddagger$, is obtained from the temperature dependence of the standard rate constant, k_s , which is defined as the rate constant at the standard equilibrium state. This is an example of the heat of activation determined by the measurement under the constant over-potential. In this case we measure the change of rate constant with the

temperature without disturbing the equilibrium state of the system. The value of $\Delta H_s^\ddagger$ thus obtained is represented by the equation:

$$\Delta H_s^\ddagger = \vec{\Delta H}_0^\ddagger - \alpha \Delta H_e^\circ, \quad (3)$$

where ΔH_e° is the standard heat of the charge-transfer process. Clearly $\Delta H_s^\ddagger$ is not "the true heat of activation", although it is characteristic to the charge-transfer process considered. Tables 1 and 2 present the numerical values of $\Delta H_s^\ddagger$ and $(\vec{\Delta H}^\ddagger)_{E=0}$ of various systems together with other kinetic parameters.

The evaluation of $\vec{\Delta H}_0^\ddagger$ from $(\vec{\Delta H}^\ddagger)_{E=0}$ or $\Delta H_s^\ddagger$ by eq. (2) or eq. (3) is seemingly impossible, because both ΔH_r and ΔH_e° are usually unknown quantities. It must be mentioned, however, that the relative values of $\vec{\Delta H}_0^\ddagger$ can be discussed from $(\vec{\Delta H}^\ddagger)_{E=0}$ if the following conditions are satisfied in a series of experiments: (i) the same reference electrode is used for measurement of the electrode potential, and (ii) the values of transfer coefficients of the systems are the same or nearly the same. In this case the use of a hydrogen electrode as the reference has no any theoretical advantage. Vlček applied this idea successfully to the discussion on the reaction mechanism of the reduction process of various cobalt (III) ammine complex ions at the dropping mercury electrode (Table 2).^{3,9)}

The difficulty in experimental determination of "the true heat of activation" mainly comes from the fundamental postulate that the Galvani potential difference, $\Delta\phi$, between the electrode and the solution can not be measured. We may overcome this difficulty, however, by measuring the electrode potential of a working electrode against a reference electrode, the potential of which, $\Delta\phi_r$, can be assumed zero theoretically. The idea of "the potential of zero-charges of metal" or "the null-point of metal" is supposed to be employed for this purpose at least approximately.^{10,11)} Table 3 shows the potentials of null-points of some metals referred to the standard hydrogen electrode.¹²⁾ The electrode potential measured against the null-point of the electrode has been called "the ϕ -scale." This concept was applied to the study of corrosion phenomena, and its potentiality in the electrode kinetics has been discussed by Antropov.^{12,13)} The electrode potential according to the ϕ -scale seems to be preferable to that referred to a reference electrode such as a hydrogen electrode for the study of electrode processes, because the former is supposed to be directly related to the charge of the working electrode.