

目 次

序 章	むかし習った電気分解を忘れよう	1
-----	-----------------	---

第 I 部 平 衡 論

1.	エネルギーと化学平衡	12
1.1	すべてはエネルギーが動かす	13
1.2	エネルギーと単位	14
1.2.1	SI 単 位	14
1.2.2	エネルギーと力	14
1.3	物質 (系) のもつエネルギー	15
1.3.1	内部エネルギーとエンタルピー	16
1.3.2	エンタルピー変化=高校の「反応熱」	17
1.3.3	エントロピーと自由エネルギー	17
1.3.4	生成自由エネルギー	19
1.4	化学ポテンシャルと平衡	21
1.4.1	化学ポテンシャル	21
1.4.2	つり合いの条件: 質量作用の法則	24
1.5	荷電粒子のエネルギー	26
1.5.1	電気エネルギー	26
1.5.2	電位差と電位	27
1.5.3	電子ボルト (eV) というエネルギー単位	28
2.	標準電極電位	30
2.1	基準電極というもの	30
2.1.1	電圧はどう分配される?	31
2.1.2	基準電極	32
2.1.3	基準電極をつかう電位の測定・制御	32

2.1.4	基準電極になるための資格	33
2.1.5	基準電極のいろいろ	33
2.1.6	電極を3本つかう測定	36
2.2	電極表面で進む電子のやりとり	37
2.2.1	金属の電子状態	37
2.2.2	動作電極としての金属	38
2.3.3	電解液中に存在する物質のエネルギー状態	40
2.2.4	界面での電子のやりとり	40
2.3	標準電極電位 E°	42
2.3.1	E° の定義	42
2.3.2	平衡式と E° の書き表しかた	43
2.3.3	E° の呼びかた	44
2.4	標準電極電位データを読む	45
2.4.1	酸化還元力の広がり	45
2.4.2	金属の還元力	45
2.4.3	化学変化の自然な向き	49
2.4.4	電池の最大起電力	49
2.4.5	電気分解に必要な最小電圧	51
2.4.6	固体の溶解度積	51
2.5	標準電極電位はどうやって決めた?	53
2.5.1	かなり正しく測定できる場合	53
2.5.2	大半の場合: 熱力学データからの計算	54
2.5.3	理論と現実のギャップ	57
3.	ネルンストの式	60
3.1	電気化学ポテンシャル	60
3.1.1	化学平衡の条件 (復習)	60
3.1.2	荷電粒子を含む平衡	61
3.2	ネルンストの式	61
3.2.1	ネルンストの式	62
3.2.2	活量 (濃度) と電位: 具体例	63

3.3	ネルンストの式の応用	65
3.3.1	pH の測定	65
3.3.2	イオン選択性電極	68
3.3.3	E° 値の決定	69
3.3.4	電池の起電力, 電解に必要な電圧	71
3.3.5	元素の「電位-pH 図」	72
4.	光と電気化学	74
4.1	光はエネルギーの粒	74
4.1.1	電磁波と光と光子	74
4.1.2	光を数字でつかむ	76
4.2	光の吸収	77
4.2.1	分子(原子) 1個が光子1個を吸収	77
4.2.2	基底状態と励起状態	77
4.3	光励起と電子移動	79
4.3.1	励起状態で起こること	79
4.3.2	光励起と酸化力, 還元力	80
4.3.3	光電子移動の例	81
5.	光合成—天然の光電気化学プロセス	87
5.1	光合成のあらまし	87
5.1.1	生物史と光合成	87
5.1.2	人間社会と光合成	88
5.1.3	グローバルな炭素循環と光合成	89
5.1.4	地球全体でみた光合成の交換効率	89
5.2	光合成の場, 起こる反応	89
5.2.1	葉緑体とチラコイド	89
5.2.2	明反応	90
5.2.3	暗反応	92
5.3	光合成の太陽エネルギー変換効率	92
5.3.1	初期過程の変換効率	93

5.3.2	全反応の変換効率	94
5.3.3	現実の変換効率	95
5.3.4	変換効率とバイオマス生産量	95
5.3.5	フィールドデータとの比較	95

第Ⅱ部 速度論

6.	化学反応の道すじ	102
6.1	速きがゆえに尊からず	102
6.1.1	ダイヤモンドの不思議	102
6.1.2	化学変化と山登り	103
6.1.3	平衡論と速度論	103
6.2	エネルギーの山を登って下る	104
6.2.1	反応の地図	104
6.2.2	峠を越すには	105
6.3	反応座標とポテンシャル曲線で考える	107
6.3.1	反応経路の平面表示	107
6.3.2	ポテンシャル曲線の形	107
6.3.3	活性化状態と活性化エネルギー	108
6.4	平衡＝静かな嵐	109
6.4.1	平衡状態の姿	109
6.4.2	ポテンシャル図でみた平衡	110
6.5	エネルギーギャップと反応速度	110
7.	電極反応の道すじ	112
7.1	真空に飛び出す電子	112
7.1.1	熱電子放出	112
7.1.2	電場に助けられた電子放出	113
7.2	金属-溶質分子間の電子移動：平衡状態	114
7.2.1	真空中と溶液中のちがひ	114
7.2.2	溶液系と電極系のちがひ	114
7.2.3	平衡状態と交換電流	115

7.3	界面電子移動を起こす	116
7.3.1	電極反応をポテンシャル曲線で考える	116
7.3.2	電位をずらすと…	117
7.3.3	電子移動の速さと電流	118
7.3.4	電流の大きさを決める要因	118
7.3.5	電流と電位の関係：Butler-Volmer の式	119
7.3.6	Tafel の関係	120
7.3.7	過電圧	121
7.4	電子移動と物質輸送のからみ合い	123
7.4.1	電流はいくらでも大きくなる？	123
7.4.2	物質輸送と電流	123
7.4.3	拡散	123
8.	活性化エネルギーの正体	126
8.1	電子のやりとり：2つの形	126
8.1.1	「単純な？」反応と「高級な？」反応	126
8.1.2	弱い相互作用の電子移動	126
8.1.3	強い相互作用の電子移動	127
8.1.4	溶液内の電子移動	129
8.2	分子の電子エネルギー	130
8.2.1	動く電子と、動けない原子核	130
8.2.2	広がる電子エネルギー単位	130
8.3	活性化状態をつくる	133
8.3.1	分子どうしが近よる	134
8.3.2	エネルギーが一致する	134
8.3.3	活性化状態ができる	135
8.3.4	断熱的な反応，非断熱的な反応	135
8.3.5	電子のトンネル効果	136
8.3.6	分子間電子移動のイメージ	138
8.3.7	電極反応のイメージ	138
8.4	再配向エネルギー	139

8.4.1	電子だけが動いたら…	139
8.4.2	再配向エネルギー	140
8.4.3	再配向エネルギーを見積る	141
8.5	電子移動速度を見積る	143
8.5.1	活性化エネルギーと再配向エネルギーの関係	143
8.5.2	活性化エネルギー (G_a^* , G_c^*) と自由エネルギー変化 $\Delta G (= F\eta)$ の関係	144
8.5.3	Butler-Volmer 式との対応	145
8.5.4	実験結果と比べる	145
8.5.5	交換電流密度の予測	147
8.6	電極と電子授受を図で考える	148
8.6.1	電極と電子エネルギー状態	148
8.6.2	酸化還元分子の状態密度	150
8.6.3	電流を表す式	151
8.6.4	平衡状態	151
8.6.5	電位をずらすと	151
8.6.6	電子授受が続けば	152
8.7	一方通行の電子移動	154
9.	分子・イオンの流れ	157
9.1	物質の輸送	157
9.1.1	電極反応が進めば…	157
9.1.2	拡散	157
9.1.3	拡散方程式 (フィックの第2法則)	159
9.2	濃度分布を目で見る	160
9.2.1	光の干渉	160
9.2.2	観測例	161
9.3	物質の供給速度で決まる電流	162
9.3.1	電極表面で濃度はゼロ?	162
9.3.2	拡散で決まる電流	163
9.3.3	電流と時間の関係: コットレルの式	163

9.3.4	時の流れに…	165
9.4	サイクリックボルタンメトリー	166
9.4.1	電位を振る	166
9.4.2	電流-電位曲線：サイクリックボルタモグラム	167
9.4.3	ボルタモグラムが教えてくれること	168
9.4.4	不可逆な反応のボルタモグラム	171
10.	表面反応の世界	172
10.1	表面に固定された分子の電極反応	172
10.1.1	電解電流の大きさ	172
10.1.2	表面単分子層のサイクリックボルタモグラム	173
10.2	水の電解：水素発生と酸素発生	174
10.2.1	水素の発生	174
10.2.2	電極材料で大きくちがう反応速度	175
10.2.3	H ₂ O と D ₂ O の差	176
10.2.4	酸素の発生	176
10.3	金属のアンダーポテンシャル析出	178
10.3.1	早めに起こってしまう反応	178
10.3.2	下地が問題	178
10.3.3	単原子層をつくる電気量	178
10.4	リズムをきざむ電極反応	179
10.4.1	電位のリズム	179
10.4.2	ホルムアルデヒドの酸化経路	180
10.4.3	電位が振動する理由	180
10.5	ありのままの電極表面をみる	181
10.5.1	表面の原子構造に敏感な反応	181
10.5.2	電極の表面をレーザーでみる	182
10.5.3	走査型トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡をつかう観察	183
10.5.4	展 望	183
	索引	184