



電極反応速度の解析について

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 進藤, 益男 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2993

電極反應速度の解析について

進藤 益男

A General Theory of the Electrode Reaction Velocity

Masuo Shindo

Abstract

The method that was adopted in the theory of the catalytic reaction velocity by the author, has developed the theory of the electrode reaction velocity taking the electrode potential, absolute activity of metal electron, and the transition probability between electronic states into consideration properly. Then the relation between the electrode reaction velocity, electrode potential, composition, and temperature has been generally dealt with.

序 言

電極反應の物理化學的研究の目標は與えられた電極に對して、電流密度によつて示される電極反應速度を電極電位 (正確には電位分布)、溫度、電極に接している溶液および氣相の化學種の組成等の函數として求めること、すなわち反應動力學的研究の完結である。電極反應速度が種々な引變數によつて如何に變化するかは反應機構によつてちがう。反應機構を假定すれば速度表式の形は一般理論からある程度まで知り得るであろう。故に實測結果を理論を用いて検討すれば反應機構、速度表式等がある程度まで明らかにすることができる。著者は本論文において著者がまえに展開した接觸反應の一般理論¹⁾に電極電位、金屬電子の活動量、電子状態の遷移確率等を適當に導入し電極反應速度の一般論を構成する。この方法はすでに水素電極反應の理論に適用し²⁾、また酸素陽極反應³⁾の理論にも適用しつつある。

§ 1. 平衡電極の電位、過電壓

問題にしている電極反應の化學量論的方程式を次の如くとする。

- 1) 進藤：北大工彙報，第3號，113 (1949)；室蘭工大研報，第1號，60 (1950) 又は 岡本・進藤：硫安技術，第10號，49 (1950)。
- 2) 本稿と同時登載。
- 3) 進藤：電氣化學會北海道大會 (昭25年8月) 講演。

$$\delta = \varepsilon' + \nu \varepsilon_m \quad \dots\dots\dots (1)$$

δ は左系, ε' は右系を構成する化学種で必ずしも 1 箇ではなくその中にはイオンも入っている。 ε_m は金属電子, ν は正整数である。

電子の電荷を $-e$, δ , ε' の電荷を Z_δ , $Z_{\varepsilon'}$ とすれば

$$Z_\delta = Z_{\varepsilon'} - \nu \quad \dots\dots\dots (2)$$

i なる化学種の絶対活動量を λ_i , 化学位を μ_i で示す。 k を BOLTZMANN 常数, T を絶対温度とすれば

$$\mu_i = kT \ln \lambda_i$$

である。 λ_δ は δ を構成している各化学種の絶対活動量の連乗積である。金属電子の仕事函数を ϕ とすれば

$$\left. \begin{array}{l} \mu_{\varepsilon_m} = -\phi - e\eta \\ \lambda_{\varepsilon_m} = \exp \frac{-\phi - e\eta}{kT} \end{array} \right\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

η は電極電位である。

気相として存在する化学種を一般に j で示せば

$$\lambda_j = N_j / f_j \quad \dots\dots\dots (4)$$

N_j は単位體積中の j の箇数, f_j は同じく状態和である。 f_j は高圧になれば N_j および気相中の他成分の分壓, 等にも影響を受ける。(4) の例としては論文 (2) の §1. の f_{H_2} の表式を参照されたし。次に溶液中の化学種を一般に k で示せば

$$\lambda_k = \lambda_{k_0} C_k \exp \frac{\nu_k e \eta_k}{kT} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$\nu_k e$ は k の電荷, η_k は k の存在する場所の電位, C_k は k の濃度である。 λ_{k_0} は温度に最も大きく依存する因数であるが, 正確には溶液の組成に依存するであろう。

(1) なる過程が平衡になつていれば

$$\lambda_\delta = \lambda_{\varepsilon'} (\lambda_{\varepsilon_m})^\nu \quad \dots\dots\dots (6)$$

平衡であるから溶液の電位がほとんど平らになつているとする。與えられている T , λ_δ , $\lambda_{\varepsilon'}$ に対して任意の η では (6) は成立せず η が, あるいは η_r なる値の場合にのみ (6) は満され (1) なる過程は平衡となる。 η_r を T , λ_δ , $\lambda_{\varepsilon'}$ を指定された場合の平衡電位 (可逆電位) と呼ぶ。(3) 中の η を η_r として (6) に代入し

$$\eta_r = \frac{kT}{\nu e} \ln \frac{\lambda_{\epsilon'}}{\lambda_{\delta}} - \frac{\phi}{e} = \frac{1}{\nu e} (\mu_{\epsilon'} - \mu_{\delta}) - \frac{\phi}{e},$$

$$\exp \frac{e\eta_r}{kT} = \left(\frac{\lambda_{\epsilon'}}{\lambda_{\delta}} \right)^{\frac{1}{\nu}} \exp \frac{-\phi}{kT} \dots\dots\dots (7)$$

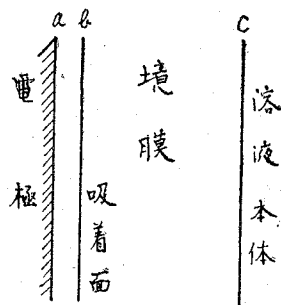
あるいは(1)が平衡を呈している場合の $\mu_{\epsilon m}$ を特に $\mu_{\epsilon m, r}$ とすれば

$$\mu_{\epsilon m, r} = -\phi - e\eta_r = \frac{kT}{\nu} \ln \frac{\lambda_{\delta}}{\lambda_{\epsilon'}} = \frac{(\mu_{\delta} - \mu_{\epsilon'})}{\nu} \dots\dots\dots (8)$$

電位の基準として溶液の電位をとれば(5)の $\eta_k = 0$ となつて便利である。

次に(1)が平衡にない場合を考える。溶液を一應第1圖のような諸領域に分けて考える。

溶液本體では對流、攪拌等によつて組成が均一になつてい
しろう。この中をイオンは電位勾配(電場)の存在によつて動く。
境膜はほとんど靜止の状態にある。この中をイオンは濃度勾配、
電位勾配の存在によつて動く。すなわち溶液内電位は一定では
ない。また λ_{δ} , $\lambda_{\epsilon'}$ も δ , ϵ' の存在する場所によつて異なる。



第 1 圖

(1)なる反應の原系は吸着面に接した位置(境膜層の一番電極に
近い所)にある δ , ϵ' である。(1)なる反應を考えるときは λ_{δ} ,
 $\lambda_{\epsilon'}$ はその場所におけるものである。基準電位をこの場所の電
位とする。もし境膜層をイオンが通過することに對する抵抗が
充分小さく b なる位置と c なる位置の λ_{δ} , 同じく兩位置の $\lambda_{\epsilon'}$ が等しくなつてい
 λ_{δ} , $\lambda_{\epsilon'}$ 等として c なる位置のものとつてもよい。基準電位として c なる場所のものとする。
さらに溶液本體の通過が容易であり溶液本體ではほとんど一定電位であるならば λ_{δ} , $\lambda_{\epsilon'}$ と
して溶液本體のものとつてもよるしい。この場合は基準電位として溶液本體のものとする。

さて反應が起つている場合、電極電位を η とすれば(7)によつて與えられる η_r に對して
 $\eta - \eta_r$ を過電壓と名づける。

$$\eta - \eta_r = -(\mu_{\epsilon m} - \mu_{\epsilon m, r}) / e \dots\dots\dots (9)$$

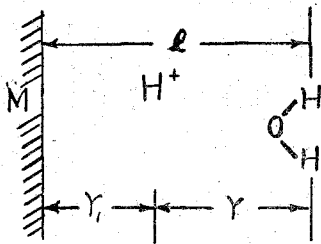
$$\lambda_{\epsilon m} = \exp \frac{-\phi - e\eta}{kT} = \exp \frac{-\phi - e\eta_r}{kT} \exp \frac{-e(\eta - \eta_r)}{kT}$$

$$= \left(\frac{\lambda_{\delta}}{\lambda_{\epsilon'}} \right)^{\frac{1}{\nu}} \exp \frac{-e(\eta - \eta_r)}{kT} \dots\dots\dots (10)$$

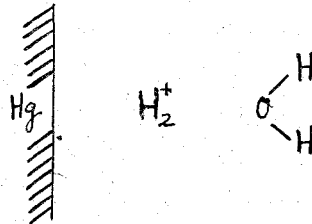
§ 2. 電極面の化学種

電極面上の (1) なる反応が起きている場所、すなわち活性點は種々なる構造のものがあるであろう。

水素電極を例にとれば、例えば Ni 電極においては、電極表面に現われている (110) 面上の二つの Ni を以て一つの活性點を構成し、反応は二つの Ni に吸着した二つの H が結合する段階を含むと考えられる。また H^+ の放電では第 2 圖の如く活性點が一つの金属原子 M である。 H^+ は M と H_2O の中間で放電するものと考えられる。また Hg 電極においては第 3 圖の如く一つの Hg が活性點となり H_2^+ がその Hg と H_2O の中間で放電するという説がある。



第 2 圖



第 3 圖

以下簡単のため、電極を與えた場合、ある電位の範囲内で事実上有効な活性點の種類は 1 種とし、その箇数を電極面單位面積當り Z 箇とする。活性點に存在し得る化学種は、例えば水素電極の場合は H^+ , $2H^+$, $H^+ + H$, H_2^+ , H , $2H$, H_2O 等であると考えられる。ここに例えば H と H^+ との嚴密な區別が存在するわけではない。比較的完全に金属原子と等極結合をなしていると見做される水素原子を H と書くに過ぎない。

さて θ_i を i なる化学種が活性點上に存在する確率、 θ_0 を活性點が空いている確率、 a_i を i なる化学種の吸着状態の状態和、 λ_i を i なる化学種の絶體活動量とすれば

$$\left. \begin{aligned} \frac{\theta_i}{\theta_0} &= a_i \lambda_i \\ \theta_0 + \sum_i \theta_i &= 1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

あるいは

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} \quad \theta_i = \frac{a_i \lambda_i}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} \quad \dots\dots\dots (12)$$

上式はすべての化学種について吸着平衡にあるとして導かれたものであるが、もし、 i なる化学種について平衡になつていないならば、吸着状態に對する絶體活動量 λ_{ai} を氣相のもの

λ_i とは區別しなければならず、上式中の λ_i は λ_{ai} で置き換えなくてはならない。

a_i 等は近似的に(4)の f_j の場合と同様に與えられるが、吸着状態に對するものであるから、竝進、廻轉、等は制限され、その代りに、振動に對する自由度が増し、種々な固有振動に對する状態和が因子としてふえてくる。

例として、水素電極の場合の H^+ を取り H^+ を 1 なる添數で表わす、この場合は三つの自由度は全部振動となる。 ν_1, ν_2, ν_3 を固有振動數とすれば

$$a_1 = e^{-\frac{E_1}{kT}} \prod_n^{1 \sim 3} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_n}{kT}}\right)^{-1} \dots\dots\dots (13)$$

ただし、

$$E_1 = U_1 + \sum_n \frac{h\nu_n}{2} + \sum u_{1i} \theta_i + e \zeta_1 \dots\dots\dots (14)$$

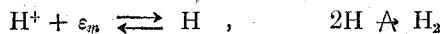
U_1 : 電極面と溶液内の化學種、例えば H_2O との中間で振動状態にある H^+ に對する極少ポテンシャルエネルギー

ζ_1 : 吸着状態の H^+ の平均位置における電位

u_{1i} : 着目している活性點の周りの活性點が、全部 i なる化學種で占められている場合、中央の H^+ とそれらとの間の總反撥ポテンシャル

a_i, λ_i 等を理論的に算出し得るならばそれから θ_i 等も決定されるが、これは現在のところほとんど不可能である。

反應機構の考察を用いずどの θ_i が比較的大きいか等を決定できるならば、これから律速段階等の想像もなし得るわけであるが、それは必ずしも可能なものでないことに注意しなければならぬ。何故ならば、 θ_i は $a_i \lambda_i$ に比例するが、 λ_i は反應機構の考察をある程度なした上、例えば反應機構が與えられてはじめてその型が定まつてくるからである。例として水素電極における θ_H を考えて見る。もし



ならば、前の部分平衡の條件より

$$\lambda_H = (\lambda_{H^+}) (\lambda_{\varepsilon_m}) \dots\dots\dots (15)$$

もし



ならば

$$\lambda_H = \lambda_{H_2} / (\lambda_{H^+}) (\lambda_{\varepsilon_m}) \dots\dots\dots (16)$$

となり η をさげて、 λ_{en} を大にすれば、前の機構では θ_H は大となるが、後の方ではかえつて小となる。

ところで a_i の方は機構とはあまり関係なく考察され得よう、 $a_{H^+} \equiv a_1$ は H_2O のような H^+ との間の引力ポテンシャルの大きいものが界面に接している溶液中に存在していることによつてはじめて有限の θ_{H^+} を興える程度に大となると考えられる。また ϵ_i を負とすると a_i は $|\epsilon_i|$ が大となる程、すなわち η が低い程、大となることを注意する。

§ 3. 電極反応速度

陽極では陽極反応を(1)なる形式で表わした場合 $\eta - \eta_r > 0$ ならば反応は全體として左から右へ進む。以下陽極に對しては(1)の形式で左から右へ進む方向(電子を金屬へ興える方向)を正反応、逆方向に進む反応を逆反応と稱する。陰極では陰極で起つてゐる反応を同様(1)なる形式で表わすと $\eta - \eta_r < 0$ では反応は差引右から左へ進む。以下陰極反應に對しては(1)の形式で右から左へ進む方向(金屬電子が出る方向)を正反応と稱する。一般に始原系を δ 、生成系を ϵ で示す。

最初に水素電極反應における $H + H \rightleftharpoons H_2$ の如く、電子状態の遷移を含まない段階に對する速度を述べておく、このような反應系のポテンシャルエネルギー曲面が1枚と見做してよい場合は接觸反應に對する活性點1箇當りの正反應速度 \bar{v} は

$$\bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} \theta_0 a^* \lambda_\delta = \kappa \frac{kT}{h} \frac{1}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} a^* \lambda_\delta \quad \dots\dots\dots (17)$$

あるいは

$$= \kappa \frac{kT}{h} \theta_n \frac{a^*}{a_n} \lambda_{(\delta-n)} \quad \dots\dots\dots (18)$$

ただし

κ : 通過係數

a^* : 遷移状態にある系(すなわち活性系)に對する状態和

$\lambda_{(\delta-n)}$ は λ_δ/λ_n である。もし n なる化學種が δ の中に含まれていてかつ吸着平衡にある場合は $(\delta-n)$ は δ より n を取り去つた系と見做してもよい。

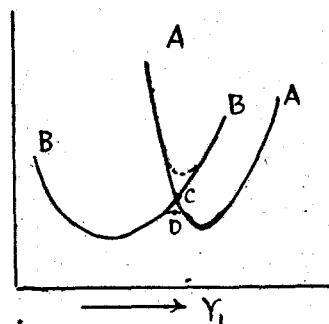
實際に觀測される速度を活性點1箇當りに割付けたもの、 v は \bar{v} を活性點1箇當りの逆反應速度とし

$$v = \bar{v} - \bar{v} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} (\lambda_\delta - \lambda_\epsilon) \quad \dots\dots\dots (19)$$

a^* は近似的に a_i と同じ方針であたえられる。(13), (14)より類推し得るように a^* は活性系と吸着化學種間の相互作用に影響される。次に電子状態の遷移を伴う場合を述べる。例

として水素電極反応における $H^+ + e_m \rightarrow H$ を取る。

始原系に含まれる金属電子 e_m のエネルギーは密接した準位を形成しているので、 $(H^+ + e_m)$ の電子状態は一つのもつと見做すわけにはゆかない。しかし、ここでは簡単のため、反応に關係する e_m はある一つの準位にあるとする。例えば、真空中の電子に比して $-\phi$ のエネルギーを持つ、すなわち Fermi エネルギーを持つ準位とし、したがって $(H^+ + e_m)$ は一つの電子状態にあるものとする。多数の電子のエネルギー準位からの遷移として取扱には GURNEY の理論があるが、これに對しては論文 (2) で述べる。第 2 圖において、 l はほとんど一定とすれば、 H^+ と金属原子の距離 r_1 を指定すれば、 H^+ の他の座標、 r_2, r_3 を種々に變えて $(H^+ + e_m)$ なる系の一つの極小ポテンシャルエネルギーが得られる。これを r_1 の函数として第 4 圖に A—A として示す。同様生成系、H に對するものを B—B として示す。A なる電子状態と B なる電子状態に對する兩曲線は交わるが、實際は共鳴によつて點線として示すように、上方の B—A と下方の A—B とに分れる。自由度が大きい一般の系の遷移に對しても r_1 なる變数を適當にとることによつて同じことがいえる。點線間が (すなわち共鳴エネルギーの 2 倍が) 充分にひらけば、反應は事實上、下方の A—B なる一つの電子状態におけるものとなり、電子状態の遷移を含まず (17)~(19) を使えることになる。



第 4 圖

共鳴エネルギーを V_{AB} とせば、それが小さくなると A 状態の系の r_1 が漸次小さくなつて、交點 C を通過しても B 状態の方へ移りにくくなり、元の A 状態でとどまることになる。系が C なる状況を通じた場合 A より B 状態へ遷移する確率を P とする。例えば自由度が 1 の場合は次の如く表わされる。

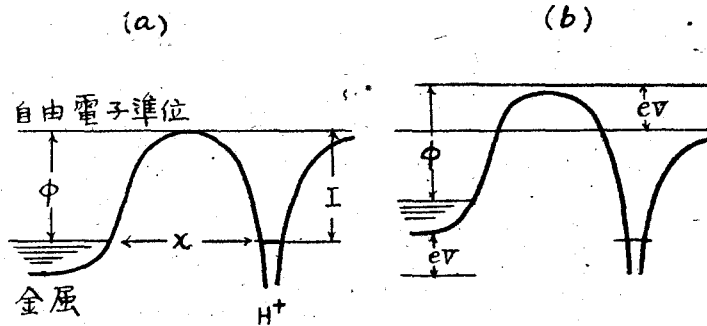
$$P = 1 - \exp \left\{ \frac{-4\pi^2 |V_{AB}|}{h\nu \left| \frac{dE_A}{dr_1} - \frac{dE_B}{dr_1} \right|} \right\} \dots\dots\dots (20)$$

E_A, E_B は各々 A および B 状態のポテンシャルエネルギーであり、分母の微分係数は交點 C におけるものをとる。(20) の ν は交點附近の系の速度である。(20) において ν の種々なる値に對する P の平均値を改めて P とし、これを自由度の大きい一般の場合に擴張し

$$\nu = \kappa P \frac{kT}{h} \cdot \frac{a^*}{1 + \sum_i a_i \lambda_i} (\lambda_\delta - \lambda_\epsilon) \dots\dots\dots (21)$$

通常は P は κ の中に含まれているが、ここでは κ は遷移状態法において、平衡系に對する統計力學を用いていることよりくる補正因子と見做しているので、(21) では κ の外に P なる因

子を入れておいた。 V_{AB} はAおよびBなる電子状態に対する電子の波動関数が重なり合えば合う程大となる。反対の傾向であれば V_{AB} は小となり、 P は0に近づく。



第 5 圖

第5圖(a)に例として水素電極をとり金属および H^+ よりの力の場にある電子のポテンシャルエネルギーを定性的に曲線で示す。水平線はエネルギー準位である。(b)は同様に、金属に $\eta \equiv -V$ なる電圧がかかった場合を示す。A状態の電子雲はほとんど金属の方に、B状態のものは H^+ のある位置に存在していて、A状態に対するトンネル効果によつて、金属外にしみ出た部分がB状態のものと重なり、 $V_{AB} \neq 0$ ならしめる。トンネル効果を起す度合は電子に対するポテンシャル障壁の高さと、厚さ(x)が大なる程小さい。電圧がかかっているれば更に V/x にも依存しよう。したがつて P は $\phi, x, \eta/x$ の函数であり、 ϕ が大きい程小さくなる傾向があるであろうことをここで注意しておく。

§ 4. 電極反応速度と電極電位

次に第4圖のDで示される活性系のエネルギーが η のみを変えた場合どう変わるかを見よう。近似的にDの代りにCの位置におけるエネルギーの変化を見よう。この位置ではAおよびBなる電子状態に対するエネルギー E_A および E_B は等しく、また E_A の値はそういう条件の下に極値となつている、その値を E^* とする。

$$E_B - E_A = 0 \quad \dots\dots\dots (22)$$

E^* はLAGRANGEの未定係数法を使い

$$E^* = E_A + \alpha (E_B - E_A) \quad \dots\dots\dots (23)$$

と置き、例えば水素電極における H^+ の放電の場合は

$$\frac{\partial E^*}{\partial r_1} = \frac{\partial E^*}{\partial r_2} = \frac{\partial E^*}{\partial r_3} = 0 \quad \dots\dots\dots (24)$$

と(22)を r_1, r_2, r_3, α に対する聯立方程式として解き、それを E_A に代入すれば得られる。

$\frac{dE^*}{d\eta}$ をしばらく η のみを變えた場合のものとし

$$\begin{aligned} \frac{dE^*}{d\eta} &= \frac{\partial E^*}{\partial \eta} + \sum_j \frac{\partial E^*}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial \eta}, \quad (x_j = r_1, r_2, r_3, \alpha) \\ &= (1 - \alpha) \frac{\partial E_A}{\partial \eta} + \alpha \frac{\partial E_B}{\partial \eta} \dots\dots\dots (25) \end{aligned}$$

α の大きさの程度を推定してみる。 $\frac{\partial E^*}{\partial r_1} = 0$ に (23) を代入し、それより α を表わしてみると

$$\alpha = \frac{\frac{\partial E_A}{\partial r_1}}{\left(\frac{\partial E_A}{\partial r_1} - \frac{\partial E_B}{\partial r_1}\right)} \dots\dots\dots (26)$$

一般に第 4 圖の場合の如く、交点 C では $\frac{\partial E_A}{\partial r_1}$ と $\frac{\partial E_B}{\partial r_1}$ とは異符號で

$$0 < \alpha < 1 \dots\dots\dots (27)$$

自由度が大きい一般の場合でも (25) における x_j の數がふえるだけで r_1 を適當にとれば同様に論ずることができる。

實測によると $\ln \bar{v}$ 對 η を點綴すれば η の相當廣い範圍で直線となる場合が多い。すなわち

$$\bar{v} \propto \exp \frac{\tau e \eta}{kT} \dots\dots\dots (28)$$

と考へた時 τ がほとんど常數となる場合が多い。陽極の正反應に對しては τ は正であり、陰極の正反應に對しては τ は負になる。そこで陽極での \bar{v} を η の函數とみた場合 $\ln \bar{v}$ 對 η の曲線の傾きを規定する

$$\tau \equiv \frac{kT}{e} \frac{\partial (\ln \bar{v})}{\partial \eta} \dots\dots\dots (29)$$

なる數を導入する。同様陰極反應の正反應 \bar{v} に對し

$$\tau' \equiv - \frac{kT}{e} \frac{\partial (\ln \bar{v})}{\partial \eta} \dots\dots\dots (30)$$

まず τ を (21) より一般的に表わして置こう。

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{kT}{e} \frac{\partial \ln \kappa P}{\partial \eta} + \frac{1}{e} \left\{ \frac{\partial (kT \ln a^*)}{\partial \eta} + \frac{\partial (kT \ln \lambda_\delta)}{\partial \eta} - \frac{\sum_i (a_i \lambda_i) \frac{kT}{(a_i \lambda_i)} \frac{\partial (a_i \lambda_i)}{\partial \eta}}{(1 + \sum a_i \lambda_i)} \right\} \\ &= \frac{kT}{e} \frac{\partial \ln \kappa P}{\partial \eta} - \frac{1}{e} \left\{ \frac{\partial (\mu_s^* - \mu_\delta)}{\partial \eta} + \sum_i \theta_i \frac{\partial (\mu_i - \mu_{si})}{\partial \eta} \right\} \dots\dots\dots (31) \end{aligned}$$

μ_s^* : 一つの活性点における活性系の化学ポテンシャルで $-kT \ln a^*$ で定義されたもの。

μ_s : $kT \ln \lambda_s$ すなわち原系の化学ポテンシャル。

μ_i : $kT \ln \lambda_i$ すなわち i なる化学種の化学ポテンシャル。

μ_{si} : i なる化学種の一つの活性点に存在している状態の局所化学ポテンシャルで、
 $-kT \ln a_i$ で定義されたもの。

τ に対しては (30) より (31) と同形式に -1.0 を乗じたもので表わされる。

(31) を使う場合は $\frac{\partial \mu_s^*}{\partial \eta}$ の代りに (25) で表わされた $\frac{dE^*}{d\eta}$ を用いる。(31) は θ_i の変化によつて τ , τ' がどのように変化するかを明瞭に表わしていることを注意する。

次に $\delta \rightarrow \epsilon' + \nu \epsilon_m$ なる反応の正逆両速度の比は

$$\frac{\bar{v}}{\bar{v}'} = \frac{\lambda_\delta}{(\lambda_{\epsilon'}) (\lambda_{\epsilon_m})^\nu} = \exp \frac{\nu e (\eta - \eta_r)}{kT} \dots\dots\dots (32)$$

また原系、生成系間の化学ポテンシャルの差は、

$$-\Delta\mu = kT \ln \frac{\lambda_\delta}{\lambda_{\epsilon'} (\lambda_{\epsilon_m})^\nu} = \nu e (\eta - \eta_r) \dots\dots\dots (33)$$

$\delta \rightarrow \epsilon' + \nu \epsilon_m$ が律速段階を表わしていれば (32) の ν は律速反応が 1 回起つた場合に移行した電子の数である。例えば水素電極において $H \rightleftharpoons H^+ + \epsilon_m$ ならば $\nu = 1.0$ である。律速反応の原系生成系に中間化合物が含まれている場合は ν としてその律速反応が 1 回起きた場合全體として移行する電子の数とすればやつぱり上式は成立する。(部分平衡の条件を考慮すればよい)。例えば論文 (2) を参照すれば $H_2 \rightleftharpoons H + H$ ならば $\nu = 2.0$ である。

§ 5. 電極反応速度と化学種の活動量

λ_i は i なる化学種の濃度、分壓等によつて大きくなるが \bar{v} と λ_i の関係がどうなるかを検討してみる。 $\theta_n (n = 1, 2, \dots)$ 等が必ずしもすべて 0 でないために \bar{v} が (λ_i) の簡単な整数冪に比例するという事は期待できない。 λ_i のある範囲で

$$\bar{v} \propto (\lambda_i)^{\beta_i} \dots\dots\dots (34)$$

の如く表わされ得るものとすれば

$$\beta_i \equiv \frac{\partial \ln \bar{v}}{\partial \ln \lambda_i} \dots\dots\dots (35)$$

なる数を論ずればよいことになる。(31) と同様に

$$\beta_i = \frac{\partial \ln \kappa P}{\partial \ln \lambda_i} + \frac{\partial \ln a^*}{\partial \ln \lambda_i} + \frac{\partial \ln \lambda_0}{\partial \ln \lambda_i} - \sum_n \theta_n \frac{\partial \ln (a_n \lambda_n)}{\partial \ln \lambda_i} \dots\dots\dots (36)$$

あるいは (36) の第1項を無視して

$$\begin{aligned} \beta_i &= \frac{\partial \ln \lambda_0}{\partial \ln \lambda_i} - \sum_n \theta_n \frac{\partial \ln \lambda_n}{\partial \ln \lambda_i} + \sum_n \frac{\partial \ln a^*}{\partial \theta_n} \frac{\partial \theta_n}{\partial \ln \lambda_i} \\ &\quad - \sum_{n,j} \theta_n \frac{\partial \ln a_n}{\partial \theta_j} \frac{\partial \theta_j}{\partial \ln \lambda_i} \dots\dots\dots (37) \end{aligned}$$

この式の第1項および第2項の $(\partial \ln \lambda_n) / (\partial \ln \lambda_i)$ なる因数は反應機構，部分平衡を表わす条件より容易に求められる。次に近似的に

$$\left. \begin{aligned} a^* &= a_0^* \exp \frac{-\sum \theta_i U_i}{kT} \\ a_n &= a_{n,0} \exp \frac{-\sum \theta_i U_{ni}}{kT} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (38)$$

等と表わし得る場合には (37) 式の中に出て来る

$$\frac{\partial \ln a^*}{\partial \theta_n}, \quad \frac{\partial \ln a_n}{\partial \theta_j}$$

なる項は (38) より與えられていることになる。更に

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_j}{\partial \ln \lambda_i} &= \theta_j \frac{\partial \theta_j}{\partial \ln \lambda_i} = \theta_j \frac{\partial \ln a_j \lambda_j}{\partial \ln \lambda_i} \\ &\quad - \theta_j \sum_n \theta_n \frac{\partial \ln a_n \lambda_n}{\partial \ln \lambda_i} \quad (j = 1, 2, \dots\dots) \dots\dots\dots (39) \end{aligned}$$

ところが

$$\frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln \lambda_i} = \sum_j \frac{\partial \ln a_n}{\partial \theta_j} \frac{\partial \theta_j}{\partial \ln \lambda_i} \dots\dots\dots (40)$$

(40) を (39) に代入すれば

$$\frac{\partial \theta_j}{\partial \ln \lambda_i} \quad (j = 1, 2, \dots\dots)$$

に關する聯立方程式を得るからそれを (37) に代入すれば β_i が定まる。(37) の第3項と第4項は打消す傾向にある。(28), (34) が成立する範圍で k をある常數とし

$$\bar{v} = k \Pi (\lambda_i)^{\beta_i} \exp \frac{-\tau e \eta}{kT} \dots\dots\dots (41)$$

\bar{v} のこの表現は η を引變數とするものであるが通常實測値を整理する際には $(\eta - \eta_0)$ を引變數とするからそれと比較し得る式を作ると

$$\begin{aligned} \bar{v} &= k \prod (\lambda_i)^{\beta_i} \exp \frac{\tau e (\eta - \eta_r)}{kT} \exp \frac{\tau e \eta_r}{kT} \\ &= k' \prod (\lambda_i)^{\beta_i} \exp \frac{\tau e (\eta - \eta_r)}{kT} \left(\frac{\lambda_{\epsilon'}}{\lambda_{\delta}} \right)^{\frac{\tau}{\nu}} \dots \dots \dots (42) \end{aligned}$$

ただし

$$k' \equiv k \exp \frac{-\tau \phi}{kT}$$

もし

$$\frac{\lambda_{\epsilon'}}{\lambda_{\delta}} = \prod (\lambda_i)^{\nu_i} \dots \dots \dots (43)$$

の如く表わして置けば

$$\bar{v} = k' \prod (\lambda_i)^{\beta_i + \frac{\tau \nu_i}{\nu}} \exp \frac{\tau e (\eta - \eta_r)}{kT} \dots \dots \dots (44)$$

なる形となる。

τ および各化学種に対する $\beta_i + \frac{\tau \nu_i}{\nu}$ なる数を實測より推定できれば反應機構に對し相當な検討が可能となる。

§ 6. 電極反應速度と溫度

電極反應速度と溫度の關係を規定する活性化エネルギー \bar{E} を通常の接觸反應速度の理論¹⁾ におけると同様に導入すれば

$$\bar{E} \equiv kT^2 \left(\frac{\partial \ln \bar{v}}{\partial T} \right)_{p, \eta} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln kP + kT + H_{\delta}^* - H_{\delta} + \sum_i \theta_i Q_i, \quad (45)$$

p は全壓, H_{δ}^* は一つの活性點に對する活性化エンタルピー, H_{δ} は δ の微分エンタルピー, Q_i は i なる化学種の微分吸着熱である。

(45) において η なる添字は T による微分は p のみならず η も一定として行つてゐることを注意するためである。普通の接觸反應の場合と異なつて (45) の右邊の中には η が入つてくる。もし (28) なる表式が T を少し變えても同様に成立し、しかも τ が T によつてあまり變らないならば \bar{E} の中には η は $-\tau \eta$ の形で入つて來ることになる。よつて \bar{E} の中から η の影響 $-\tau \eta$ を引いた

$$\bar{E} + \tau e \eta \dots \dots \dots (46)$$

なる量が溫度のみの効果の程度を示すものと考えてもよい。

ところで實驗の場合は溫度を變えて行う場合でも η よりむしろ $(\eta - \eta_r)$ を引變數とする。 η_r は T の函數であるから η を一定することと $(\eta - \eta_r)$ を一定とすることは違ふ。

AGAR⁴⁾ は

$$\bar{E}' \equiv kT^2 \left(\frac{\partial \ln \bar{v}}{\partial T} \right)_{p, \eta - \eta_r} \dots \dots \dots (47)$$

なる量を導入した。添數の $\eta - \eta_r$ は $\eta - \eta_r$ を不變に保つことを意味する。

$T, \eta - \eta_r$ のある範圍内で

$$\bar{E}' + \tau e (\eta - \eta_r)$$

は $(\eta - \eta_r)$ に依存しない量と見做せる。

(47) において $\eta - \eta_r = \text{Const.}$ とすればわかるように

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{p, \eta - \eta_r} = \left(\frac{\partial \eta_r}{\partial T} \right)_{p, \eta - \eta_r} \dots \dots \dots (48)$$

$$\begin{aligned} \bar{E}' &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln \bar{v}}{\partial T} \right)_{p, \eta} + kT^2 \left(\frac{\partial \ln \bar{v}}{\partial \eta} \right)_{T, p} \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{p, \eta - \eta_r} \\ &= \bar{E} + \tau e T \left(\frac{\partial \eta_r}{\partial T} \right)_p = \bar{E} + \frac{\tau T}{\nu} \frac{\partial}{\partial T} (\mu_{\varepsilon'} + \mu_{\delta}) - \tau T \frac{\partial \phi}{\partial T} \dots \dots (49) \end{aligned}$$

H を以てエンタルピーを示すものとし、特に

$$\phi - T \frac{\partial \phi}{\partial T} \equiv -H_e$$

と置く。 H_e は $\eta = 0$ の場合の ε_m のエンタルピーと稱してよい量である。

$$\begin{aligned} \bar{E}' + \tau e (\eta - \eta_r) &= \bar{E} + \tau e \eta - \tau \left\{ \frac{1}{\nu} (H_{\varepsilon'} - H_{\delta}) + H_e \right\} \\ &= \bar{E} + \tau e \eta - \frac{\tau}{\nu} (H_{\varepsilon'} + \nu H_e - H_{\delta}) \dots \dots \dots (50) \end{aligned}$$

われわれが知りたい量は $(\bar{E} + \tau e \eta)$ であるがこれは測定し得る $\{\bar{E}' + \tau e (\eta - \eta_r)\}$ と (50) の關係にある。

要 約

接觸反應の一般論に用いた方法を電極反應に展開し、電極電位、金屬電子の活動量、電子状態の遷移確率等を適當に取り入れ一般論を構成した。電極反應速度と電極電位、各化學種の濃度、溫度等の關係を一般的に論じた。

4) J. N. AGAR: Discussions, Farad. Soc. No. 1, 81 (1947).

本研究は文部省科学研究費による。(昭和25年4月日本化学会年会, 同年8月電気化学会北海道大会発表)。

(昭和24年11月10日受付)