

電気化学には不思議がいっぱい

- 1) 支持電解質の役割は絶縁体(水)を導電体にするため？
 - 2) 電気が流れたから化学反応が起きた？
 - 3) 放置された電池では化学反応が徐々に起きている？
 - 4) 化学的に不活性な白金で化学変化が起きるのはなぜ？
 - 5) 炭素棒と金属を食塩水についけると起電力が生ずるのはなぜ？
 - 6) 水気があると金属が錆びやすくなるのはなぜ？
-

1) 支持電解質の役割は絶縁体を導電体にするため？

電気を伝える⇒ (a)電極上で酸化反応と還元反応をする

支持電解質 ⇒ (b) 動作条件下で電極化学反応を起こさない

- (a) と (b) は矛盾

支持電解質の例

- 水 $\text{MX}, \text{MClO}_4, \text{R}_4\text{NX}$
- 非水溶媒 $\text{R}_4\text{NClO}_4, \text{R}_4\text{NBF}_4, \text{R}_4\text{NPF}_6$

M: アルカリ金属カチオン、 NH_4^+
X: ハロゲンアニオン
R: CH_3^- , C_2H_5^- , C_4H_9^- , etc.

- 参考 「電気化学測定マニュアル」基礎編 p.36、実践編 p.4 (丸善)

2) 電気が流れたから化学反応が起きた？

化学反応が起きる⇒電流が流れる

電流を生じる原因

- 電極上での電子移動
- 分極(溶液内ではイオン分布の不均一化、絶縁体中なら双極子モーメント整列)
- イオン伝導(イオンが媒質内を移動)

3) 放置された電池では化学反応が徐々に起きている？

もしそうであれば自己放電が起きて電池のパワーが低下する⇒実際は No

外部負荷がないので、もし順反応 ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$, etc) が進めば電荷が電極上に蓄積

電荷とは、過剰な電子または不足した電子

媒質は電子を運搬しない⇒逆反応が起き始めて進行を阻害(たまった電荷を減らす)

⇒どこかで反応が停止

テキスト p.84

4) 化学的に不活性な白金上で化学変化が起きるのはなぜ？

貴金属 ⇒ 電気化学反応の舞台になる

もし化学的に活性 ⇒ それ自身が反応する(酸化皮膜形成、劣化、etc)

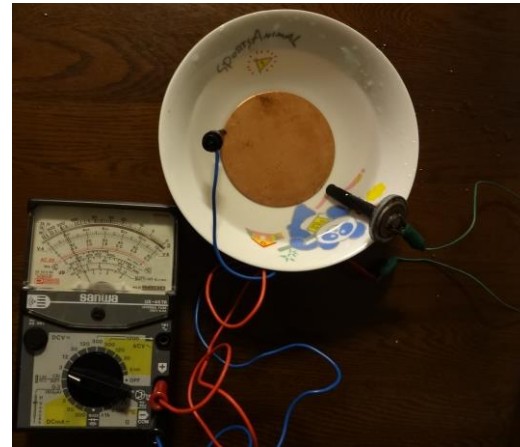
黒鉛も同様の理由で電気化学反応の舞台になる

白金は水素と相性がよい ← 水素化触媒

⇒ 水素電極として活躍 ← 酸化も還元も速い

5) 炭素棒と金属を食塩水につけると起電力が生ずるのはなぜ？

双方の Fermi 準位 (価電子の勢い) の差に由来



Cu | 食塩水 | C



Zn | 西瓜 | C

6) 水気があると金属が錆びやすくなるのはなぜ？

水気が無い ⇒ 酸素と直接反応するしかない

水気がある ⇒ (可能性1) 不純物のために局所的に電池ができる

Bagotsky

(可能性2) 水滴に溶けた酸素が電気化学反応に加わる(酸性・塩基性)

Atkins, Phys. Chem.



(可能性3) 水滴の蒸発に伴うNaCl濃度の不均一化により濃淡電池ができる

テキスト p.83

- 空気中に浮遊しているNaCl、または汚れに混入しているNaCl
- 極限伝導度(∝移動度)は $\text{Na}^+ < \text{Cl}^-$ ⇒ 濃いほうから負電荷が移動

