目　次

まえがき　*iii*

〈基 礎 編〉

1 章　物理化学基礎　*2*

1.1　熱力学基礎　*2*

1.1.1　内部エネルギー　*2*

1.1.2　エンタルピー　*3*

1.1.3　エントロピー　*3*

1.1.4　ギブズエネルギー　*4*

Column 1.1　熱力学を理想気体の圧縮・膨張でとらえる　*5*

1.1.5　化学ポテンシャル　*7*

Column 1.2　化学ポテンシャルの基準の違いに注意！　*8*

1.1.6　電気化学ポテンシャル　*9*

Column 1.3　電気化学者に必要なミニマム電磁気学　*9*

1.1.7　化学平衡　*10*

1.1.8　ボルツマン分布　*13*

1.2　反応速度論基礎　*15*

1.2.1　反応速度の表現　*15*

1.2.2　遷移状態理論　*16*

1.2.3　自由エネルギー直線関係　*17*

2 章　電気化学平衡　*19*

2.1　電子移動の電気化学平衡　*19*

Column 2.1　ファラデーによる電気化学用語の命名　*22*

2.2　多電子移動平衡　*25*

2.3　電池系のギブズエネルギー　*28*

Column 2.2　電位と電流：新 SI 単位系による新定義　*29*

2.4　ヒドリドイオン移動の電気化学平衡　*29*

2.5　イオン移動の電気化学平衡　*30*

Column 2.3　液液分配平衡はネルンスト式で表せる !?　*33*

3 章　電気二重層構造　*36*

3.1　ガウスの法則による帯電界面での境界条件　*36*

3.2　ヘルムホルツのモデル　*37*

3.3　グイ–チャップマンのモデル　*39*

3.4　グイ–チャップマン–シュテルンのモデル　*42*

Column 3.1　デバイ–ヒュッケル理論と電気二重層理論モデル　*44*

3.5　特異吸着とその後の展開　*44*

4 章　電極反応速度論　*46*

4.1　バトラー–ボルマー式　*46*

4.2　ターフェル式　*49*

Column 4.1　水素発生反応解析　*50*
4.3　マーカス理論と転移係数　*53*
4.4　フルムキンの電気二重層効果と電気泳動効果　*55*
4.5　多電子移動系　*56*

5章　物質移動　*59*
5.1　拡散と電気泳動　*59*
5.2　ネルンスト-プランク式と拡散方程式　*61*
5.3　球形拡散　*63*
Column 5.1　液間電位　*64*
5.4　回転電極での定常拡散　*67*
5.5　平均拡散距離 —拡散方程式の解析解例 1—　*69*
5.6　コットレル式 —拡散方程式の解析解例 2—　*71*
Column 5.2　拡散電流という用語について　*73*

〈実 践 編〉
6章　電気化学測定法概説　*76*
6.1　電気化学セル系　*76*
6.2　ポテンショスタット・ガルバノスタット　*78*
6.3　ポテンショスタットの原理　*78*
6.4　各種測定モード　*79*
6.5　ポテンシャルステップ クロノアンペロメトリー　*79*
6.6　回転ディスク電極測定法　*81*
6.7　超微小電極測定法　*81*
6.8　サイクリックボルタンメトリー　*82*
6.9　充放電曲線　*83*

7章　定常電流-電位曲線　*88*
7.1　可逆系 RDE 波　*88*
7.2　準可逆・非可逆系 RDE 波　*91*
7.3　電極触媒反応系 RDE 波　*94*
7.4　定常 UME 波　*100*

8章　吸着種の CV 波　*104*
8.1　均一相互作用の吸着系可逆 CV 波　*104*
Column 8.1　可逆吸着波と酸化還元緩衝強度　*106*
Column 8.2　薄層電解法　*107*
8.2　吸着分子間相互作用を考慮した吸着系可逆 CV 波　*108*
8.3　吸着分子間相互作用を考慮した吸着系可逆 CV 波のシミュレーションプログラム　*111*
8.4　吸着系準可逆 CV 波　*113*
Column 8.3　トランペットプロット　*114*
8.5　吸着系準可逆 CV 波のシミュレーションプログラム　*115*
8.6　修飾電極と電極触媒　*118*
8.7　種々の実例　*120*

9 章　溶存種の CV 波　*123*
9.1　可逆系の CV 波　*123*
9.2　準可逆・非可逆系 CV 波　*126*
9.3　先行・後続化学平衡がある可逆 CV 波　*130*
9.4　後続非可逆化学反応を伴う CV 波　*132*
9.5　先行・後続化学反応の速度論的影響が現れる CV 波　*133*
9.6　後続化学反応を伴う 2 段階 1 電子移動反応の CV 波　*135*
9.7　溶液内触媒反応の CV 波　*135*
9.8　電極表面触媒反応の CV 波　*139*
9.9　金属イオンの電析・電解溶出の CV 波　*139*
9.10　平面電極における可逆系 CV 波の電極半径依存性　*141*
9.11　実測 CV 波の例　*142*
9.11.1　界面活性剤の液液界面イオン移動における吸着を伴う拡散系 CV 波　*142*
9.11.2　キノン触媒酸素還元の CV 波　*143*
9.11.3　亜鉛の電析・電解溶出の CV 波　*144*
9.11.4　フラーレンの多電子移動 CV 波　*145*
9.11.5　構造変化による電子間反発緩和がある多電子移動 CV 波　*146*

10 章　支持電解質濃度が低い場合の CV 波　*148*
10.1　電気泳動効果が電極反応速度に及ぼす効果　*148*
10.2　支持電解質濃度を減少させた場合の CV 波形変化　*150*
10.3　支持電解質がない場合のイオン価数の効果　*151*
10.4　支持電解質がない場合の UME での定常電流のイオン価数効果　*152*
10.5　金属イオンの電析・電解溶出の CV 波　*153*

11 章　CV シミュレーション　*157*
11.1　拡散方程式と電位　*157*
11.2　電極反応が可逆であるときの電極表面濃度　*159*
11.3　離散化および数値解の求め方　*160*
11.4　シミュレーション手順（可逆系，$D_O = D_R$）　*162*
11.5　可逆系シミュレーションプログラム　*164*
11.6　電極反応が準可逆または非可逆であるときの電極表面濃度　*168*
11.7　離散化および数値解の求め方　*168*
11.8　シミュレーション手順（準可逆系，$D_O \neq D_R$）　*172*
11.9　準可逆および非可逆系のシミュレーションプログラム　*173*

補遺 A　ルンゲ-クッタ-ギル法（Runge-Kutta-Gill method）　*180*
補遺 B　Fortran の作り方と使い方　*181*
補遺 C　トーマス アルゴリズム（Thomas algorithm）　*182*

あとがき —分光電気化学，理論電気化学（電子，分子レベルから）との関連—　*187*

索　引　*188*