資 料

電 極 電 位 (その2)*

Electrode Potentials

G. W. Akimov

Corrosion, Vol. 11, No. 12, 515~527 (1955) Dec.

5. 作動している陰極および陽極の電位

電流が流れている時の電極の電位は電流が流れていないときのその電位とは異なるのが通常である。これはいわゆる電極の分極現象を指す(陰極分極は電極をより負に、陽極分極はより正にする)。

第 22 図 電極 I と II の分極曲線の図解(Akimov)

これが電極の最初の電位であって、それは条件により可逆的にも不可逆にもなる。0 点から右側には陰極分極の際、(すなわち、その電極が腐蝕電池における陰極となる場合、またはその電極が外部電源の負極につながれたとき)の電位の値がプロットしてある。0 点の左には陽極分極のときの値が示してある。この場合には電極は電池の陽極として作動するか、または電源の正極につながれているのである。分極曲線の型は、金属自身の性質、その表面状況および外部条件などによりきまる。電極の表面の保護被膜もまたきわめて著しい影響を及ぼす。

陰極曲線の急激な上昇または陽極曲線の急激な下降は電極が強く(容易に)分極することに相当する。比分極、または分極性を、電極に与えた電流の単位電流密度あたりの電極電位の変化 $[\Delta V / (I / \text{cm}^2)]$ と定義しよう。分極性は、はじめの電極電位には全く無関係であることを銘記すべきである。この点を強調するために、第 22 図

第 22 図 は陽極および陰極分極に対する分極曲線であって、二つの電極 I および II の電位が電流密度 I_d の函数として変化する状態を示している。電流が流れていないときの電極の電位は座標横軸の 0 点にとってある。これが電極の最初の電位であって、それは

では電極 I ののはじめの電位は電極 II よりも大きな正の値であるが、その陰極曲線が電極 II の曲線と交叉するように図示してある。換言すれば、電極 I の比分極は電極 II の比分極よりも大きい。分極曲線はきわめて複雑な形となることもあって、それは比分極が電流密度の増加に伴って変化することを示している。比較的簡単な電解質中の電極で表面に被膜のないとき、および一般に複雑な条件のない場合には、陽極および陰極の曲線は共に対数方程式で表わしうることが多い。

$$E = E_0 \pm B \log I_d \quad (19)$$

ここで E はある電流密度における電極の電位であり、 E_0 は電極のはじめの電位で、 B は係数で、 I_d は電流密度である。縦座標の 0 の近くの領域ではこの式は正確でない。

第 23 図 分極曲線の簡略図 (Akimov)

分極図を大いに簡単化することができて、分極図の陽極および陰極曲線を共に直線で表わすことができる。このような図を第 23 図に示した。分極曲線の式は

$$E = E_0 \pm B I_d \quad (20)$$

この場合の係数 B は比分極に等しい。

電流通過によって電極に生ずる分極現象の問題は次のようにして説明される。まずはじめに陰極分極について考えてみよう。この場合には正に帯電したイオンの放電が陰極面で行われる。イオンは過剰な電子をもつ陰極面に到達する。たとえば $H^+ + e \rightarrow H$ のごとくに、または過剰電子を消費して中性分子から負に帯電したイオンを形

*訳者：伊藤伍郎 科学研究所

成する。たとえば、

過剰の電子が陰極物質から溶液中の陽イオンまたは分子に移ることは還元または電子獲得の過程であって、これは陰極分極過程の特徴とみなされる。しかしこの種の過程はすべて時間がかかるので、それが速かに進行するためにはあるエネルギーが必要である。このエネルギーは化学反応の活性化エネルギーと同様なものである。このようにして、陰極に達する過剰な電子は溶液中の陽イオンまたは分子を還元するだけの時間の余裕がないので、その結果として二重層中の電子密度は増加し、電極の負

第 24 図 陰極分極の図解 (Akimov)

の電位は大きくなる。これはある活性化エネルギーが付加されたことに相当し、溶液の粒子への電子の移行が容易となり、その放電過程の速度が増加する結果となる。陰極分極の過程を第 24 図に図解的に示した。これらの電子を受ける溶液の粒子（イオンまたは分子）が必要以上に速く供給されることは陰極分極の別な原因と考えられる。いま溶液中のこれらの粒子の濃度は高くなく、また陰極に隣接する溶液の層の中のはじめの濃度値がすぐに回復するほどには拡散が速くないと仮定しよう。この場合には、陰極の近くの層中の粒子がすぐに不足し陰極に流れこむ電子の一部だけが溶液中のこれらの粒子に移行しうることになる。その結果として二重層中の電子の濃度は再び増加する。従って、これは二重層の+の膜中の+の粒子の濃度を増加させる。かくて、電極面の負の電荷は高い値に達する。すなわち電極の電位はより負になる。換言すれば、電極はある値に分極されたということになる。この型の分極は濃度分極として知られている。

第 25 図に分極がまずはじめは陰極面における放電過程の減速を (a の部分)、そして次には過程はるかに速かに進行する高い電流密度の場合には陰極の表面での電子の移行に必要な粒子の欠乏をきたす場合(c の部分)の分極図を示した。中間部 b は上述の二つの因子が共に影響する状態に相当する。この図を簡単にすれば第 26 図のように二つの直線が交った形であらわせる。

第 25 図 陰極分極曲線

第 26 図 陰極分極の簡易図

第 27 図 陽極分極の図解 (Akimov)

第 28 図 電気化学的カップルの電位と電流の測定図 (Akimov)

陽極分極もまた陽極においておこる過程、すなわち金属イオンの溶液中への移行の減退を伴う。このために、電極の表面の電子密度は減少し、電位の負の値は低くなる。すなわち電位はより正の値になる。陽極分極の過程を図解的に示すと第 27 図のようになる。

濃度分極は陽極においても著しい影響をもっている。溶液中に入りこむ金属自身のイオンの拡散過程が、溶液中のイオン移行の過程の速度に

比べてはなはだしくおそいような場合には、金属表面の金属イオンの濃度は溶液中の平均濃度に比べてはるかに高くなると考えられる。従って、電位はより正の値になると考えられる。

たとえば第 28 図に示すような H_2SO_4 の 1N 溶液中の Cu-Zn カップルを考えてみよう。このカップルの回路はスイッ

チKによって開閉され、またその内部抵抗は可変抵抗Rによって増すことができる。

第28図に示したカップルの電極の電極電位の値は電位差計PとスイッチMにより測定できる。実験のはじめには、カップルは連結せずに（スイッチKを開く）、硫酸の溶液中の銅と亜鉛のはじめの電極電位を標準電極を基準として測定する。連結しないカップルにおける電流の強さはもちろん0に等しい。この場合の電極電位は $E_{Cu} = +0.25\text{ V}$ と $E_{Zn} = -0.95\text{ V}$ である。ここでことわっておくが、本論文で示した電位の値は、特に言及したもの以外はすべて水素基準である。すなわち測定にはそれ以外の電極を用いてやったとしても標準水素電極基準にしてある。そこでこのカップルのはじめの電位の差、または EMF は 1.2 V である。いまこのカップルを連結し、外部抵抗を $10,000\ \Omega$ 位の高い値にしておく。鋭敏なガルバノメーターを用いると、電流は弱いが約 0.1 mA 位であることがわかる。作動しているカップルの電極電位を測定すると、陽極と陰極の電位はわずかに変化し、電位の差はわずかに減少していることがわかる。作動している電極の電流の強さと電極電位とを測定しながら、外部回路の抵抗を漸次減少していったときの結果を、電流の強さを横軸に、それに相当する陽極および陰極の電極電位を縦軸にプロットして図解的に示すと第29図のようになる。同じ図の点線はこの系の抵抗を示すが、これもまた電流の強さの函数としてプロットしてある。この図を一目見れば、陽極と陰極の電位は電流が回路内を

第29図 電気化学的カップルの電流の増加に伴う E_A E_K および R の変化 (Akimov)

流れると変化することがわかる。電流が増加すると、陽極はより正に（曲線 E_A は下方へ傾く）、また陰極はより高い負の値に達する（曲線 E_K は上方へ向う）、すなわち陰極と陽極の電位は互に近づく。換言すれば、電流がますますこのカップルの電位の差は減少する。

電極電位の変化と電位の差は、そのカップルに電流が流れるとすぐに起るところの電極の分極と明らかに関係がある。この分極は電流の強さに直接比例し、またこの場合には陰極分極の方が陽極分極よりも強力である。電位の差が少なくなるのに、電流の強さが増すのは不思議

に見えるが、カップル内の電流の強さは抵抗の自発的減少の結果として増加するのであって、その抵抗減少が電位差の減少よりも速いことを忘るべきではない。この条件のもとにおいてのみ、カップルの電流の強さは増加する。この型を図解するときに、電流の強さが増加するに伴って起る詳細な電位変化をプロットするのをやめて、

電位変化の曲線を直線であらわすことにすれば図は第30図のように簡単になる。この図はこれをはじめて提案した科学者の名誉のためにその名をとって

第30図 分極図の図解 (Evans) Evans 11), 12) の分極図として知られている。

Evans の図は、腐蝕電池の特性を示すところの二つの分極曲線、すなわち陽極部の陽極分極の曲線と陰極部の陰極分極曲線とを組合せたものであることがすぐわかる。このように一つの図に組合せることは、横座標にカップル内の電流密度ではなくて電流の強さの値をプロットした場合にのみ可能となることであって、陽極と陰極との面積比がどのような値であろうとも陽極の電流の強さは陰極のそれと等しいので、このように横座標の目盛をとれば陰陽両極の曲線をプロットすることができる。陽極と陰極の面積が等しいときだけ、電流でも電流密度でも横座標にプロットすることができる。両極の面積と陰陽両分極曲線が既知であれば Evans の図はそれらからプロットすることができることは明らかである。この図は実験結果に直接的に基づいて作られることが多い。

第28図で可変抵抗Rが回路から全く除かれ、また測定装置の抵抗がきわめて低いときには、外部抵抗は非常に低くなる。しかし、カップルが動作するには電極の間に電解質で満たされたある程度の空間を必要とするので、カップルの内部抵抗の方は、無限に小さい値になることはできない。この空間がカップルの内部抵抗を決定する。このゆえにカップルの総抵抗値を0にすることはいかなる状況のもとでもできないことになる。そこで、あるわずかな値の電位差 (ΔE) が実験の最後にもなお残り、これが実験によって得られる最大電流 I_{max} に相当する（第29図）。

しかしながら、陰陽両分極曲線を I_{max} であらわされる交点まで延長することは理論的には可能である。この点では、陰極の電位は陽極の電位と等しくなり ($E_K = E_A$)、

電位の差が0に等しくなることは明らかである。同時に、この点はカップルの理論的に可能な最大電流値に相当する。このことは全部の系の抵抗が0に等しいときのみ起りうる。外部電源からの分極を用いるような人工的方法によって、この交点を実験的にうることは可能である。実用状態においては、分極図の交点に近づきうるだけで、それに達することはできない。

いま論じた Evans の図は腐蝕の基礎図とよぶのにまさにふさわしい。この図がある腐蝕面のミクロ的電池の電極電位に関するものであるとすれば、この最大電流 I_{max} はあたえられた条件でのそのミクロ的電池の最大電流をあらわす。後者は、ファラデーの法則に従えば、陽極における消耗物質、すなわち腐蝕の速度に比例する。その系のオーム抵抗が小さくて無視できるような場合、たとえば溶液の抵抗が高いときには、電流の強さは分極だけによりきまり、とりうる最大値を示すことになる。認められるほどのオーム抵抗を持っている腐蝕電池の電流の強さはその最大値 I_{max} より常に小さいであろう。オームの法則からはずれることはない。抵抗が高くと、常に電位差は大に、電流は弱くなる。分極曲線の交点に近づくと、電位差は少なく、同時にオーム抵抗は少なくなる。交点のごく近くでは、全面は同電位で、腐蝕過程は等電位面の上で行われると仮定しても大して誤りではない。しかしこの場合は、金属と電解質との界面全体がはじめから同電位である場合とは全く異なることを忘るべきではない。全面的同電位であることは上述の場合に分極の結果としてのみ得られる。すべての電位が近似的に等しくなるのは、この場合には、ミクロ的電池のオーム抵抗がきわめて低いときにおこる。同様の関係がマクロ的な電池の場合にも起ることは他言を要しない。

次に Evans の図のおもな特徴を指摘しよう。

最大電流は、陰極または陽極曲線から基礎的にきまる。陰極曲線の傾斜が陽極曲線よりも急であるときには、前者が I_{max} の値を決定し、またその逆も真である。分極曲線が直線で示してある第30図の近似曲線図について検討してみよう。陰極直線の方程式は、

$$E_K = E^\circ_K - P_K I$$

ここで P_K は陰極分極である。同様にして陽極直線の式も次のように書きあらわされる。

$$E_A = E^\circ_A + P_A I$$

ここで P_A は陽極分極である。

交点は I_{max} , $E_K = E_A$ に相当するので、

$$E^\circ_K - P_K I_{max} = E^\circ_A + P_A I_{max}$$

$$\text{または } I_{max} = (E^\circ_K - E^\circ_A) / (P_K - P_A) \quad (21)$$

この式によると、 $P_K \gg P_A$ のときには、 I_{max} は P_K の値、すなわち陰極分極により本質的に規制され、また逆に $P_A \gg P_K$ のときには、 I_{max} は主として陽極分極に

より決定されることを示している。 P_K と P_A が同程度の大きさで、その両方が最大電流の強さを決定すること

第 31 図 分極図の基礎的 3 型式の図解 (Evans)

第 32 図 分極が少いと最大電流が増加するを示す図 (Akimov)

第 33 図 はじめの電位差が最大電流値に及ぼす影響を示す図 (Akimov)

もちろんありうる。そこで第31図は分極図の三つの基礎型式、すなわち電流の強さが陰極の影響により、または陽極の影響により、あるいは両方の影響により決定される場合を示している。第32図で示すように、他の条件が一定であるときに、比分極が低ければ腐蝕電流の最大値は高くなる。

はじめの電極電位が最大電流の強さの値に及ぼす影響は第33図に示した。はじめの電位の差が大きければ、他の条件が一定であるとして、電流の強さは大となる。はじめの電極電位が互に近いと、腐蝕電池の抵抗がきわめて低いとき以外には認めうるほどの電流は生じない。はじめの電極電位が全面にわたって同じ値であると、ガルバニック・カップルは生ぜず、従って電流は生じない。

更に、腐蝕電流の強さが主として分極によりきまると、すなわちオーム抵抗が低くて、

第 34 図 E の値による I_{max} の値の変化を示す図 (Akimov)

第 35 図 I_{max} の同じ値に対して E の値の異なることを示す図

うことができる。

6. 作動している電極を含む回路における電位の変化

いまわれわれは、回路の内部および外部における電位変化をしらべ、はじめに述べた H_2SO_4 の 0.1 N 溶液中の Cu-Zn カップルをその内部抵抗と同程度の大きさの外部抵抗で結んだもの (第 37 図) にもどることとしよう。実験のはじめには、甘汞電極の先端を陽極の表面のすぐ近くにおき、その後では陰極の方へ動かして、一定距離ごとの (たとえば 1 cm ごとの) 電位を測定する。その間に外部からの接点は第 37 図のように直接に陽極 (亜鉛) につないだままとする。

これらの測定によると亜鉛からの距離に比例して電位

電流の強さに相当する分極図上の点に分極曲線の交点に近いときには電位が同じでも最大電流の異なることは第 34 図のごとくであるのを指摘せねばならない。逆に最大電流が等しくとも、電極電位が異なることもある (第 35 図)。腐蝕電池の電流の強さの値が最大電流

の値にはるかに達しないときには、たとえば溶液の電気伝導度が低いというようにオーム抵抗が重要な役割を演じていると結論できよう。この場合には、分極曲線の形は電流の強さには實際上影響していないらしい (第 36 図)。この例では、腐蝕過程はオーム抵抗により制限されるとか腐蝕の過程はオーム抵抗によって制禦できるとかい

第 36 図 オーム抵抗が高いときには腐蝕電流 I' の大きさに分極が影響しないことの図解的説明 (Akimov)

第 37 図 電解質中の電位降下測定の図解 (Akimov, Tomashev)

うにすると、もっと正の大きな値が得られる。

これらの結果から、作動しているカップルの電極の電位を測定するにあたっては、標準電極の先端を測定すべき表面にできるだけ近づけることと、外部からの接点を測定すべき電極にできるだけ近づけることがきわめて重要であることがわかる。

第 38 図 外部回路の接点の移動による電位測定の図解 (Akimov, Tomashev)

に示すように外部からの接点を A 点 (陽極) から K 点 (陰極) に動かし、標準電池の先端は一方の電極 (たとえば

はより正の値となる。電位の最高値は標準電極の接点が銅電極にほとんどふれそうになったときに得られることは明らかである。外部からの接点を亜鉛から銅に移して、第 37 図の点線のよ

うにすると、もっと正の大きな値が得られる。これらの結果から、作動しているカップルの電極の電位を測定するにあたっては、標準電極の先端を測定すべき表面にできるだけ近づけることと、外部からの接点を測定すべき電極にできるだけ近づけることがきわめて重要であることがわかる。

に示すように外部からの接点を A 点 (陽極) から K 点 (陰極) に動かし、標準電池の先端は一方の電極 (たとえば

亜鉛)においたままとしてみよう。この場合にも、接点が亜鉛から銅に移ると電位はより正の値をとり、また逆の場合はその逆の値となることがわかる。

別の重要な実験結果も記述しなければならない。外部抵抗が著しく増したとき、すなわち陰陽両極間の導体の抵抗が内部抵抗の数倍も高くなると、電位の値は外部接点の移動により大いに影響されるが、内部接点(標準電池の先端)の位置にはほとんど影響されない。外部抵抗の増加が特に著しいと、内部接点の位置が変わっても電位は実際的には一定のままである。逆に、外部抵抗が著しく減ると、外部接点の位置による影響は僅少となり、内部接点の位置による影響が甚大となる。外部抵抗がきわめて低いと(短絡の場合)、外部接点の移動は測定すべき電位の値には實際上影響しない。

内外いずれかの接点の位置の変化によって起る電位変化を説明するためには、全回路にわたっての電位変化の研究が必要になる。カップルが活動状態である場合、すなわち電子が伝導体中を動き、イオンが電解質中を動いているときには、電極間の伝導体と電解質中に電場が存在すると仮定してよからう。われわれが関心を有する電位の変化はこの場合には本当は電場の電位の変化である。

第 39 図 電気化学的カップルにおける電位降下 (Akimov, Tomashev)

陽極においては第 39 図に示すように電位は 1 から 2 に変化するが、電解質中では陰極にむかって徐々に変化する(いまの場合には直線 2—3 に沿って変化するが、必ずしも常に直線とは限らない)。陰極においては電位の変化は再び 3—4 のようになるが、これは陽極での変化の逆むきで、最後に回路の外側では電位は直線 4—1 に沿って徐々に変化(増加)する。第 39 図で点 3 および 4 から 1—2 断面に垂直に引いた水平線は、1—2 断面を二つに分け、その上半 1—1' は外部導体中の電位降下の大きさに相当し、下半 2—2' は電解質中の電位降下に相当する。

このカップルにおいて実際に働いている電位差は、回路の内外の電位降下の合計に等しい。すなわち

$$V_d = E_A - E_K = (1-2) - (3-4) = (1-1') + (2-2')$$

いまここで $E_A - E_K$ と書いて、その逆には書かなかったのは、簡単のために負符号を考慮に入れなかったことを注意すべきである。

以下の同様な図において、金属導体中の電位変化を上部の線で、また電極間の電解質中の電位変化を下部の線であらわすこととする。

さてここで、外部抵抗は内部抵抗よりはるかに大で、従って電位降下は実際的には完全に外部導体中だけで行われると仮定しよう。このときの図は第 40 b 図のような

第 40 図 電気化学的カップルにおける電位降下

(a) 外部抵抗の低い場合

(b) 内部抵抗の低い場合

形となる。しかるに外部抵抗がきわめて低いと(カップルが短絡していると)電位降下は実際的には完全に電解質中だけで起り第 40 a 図のようになる。

第 41 図 中間電位の図示 (Akimov, Tomashev)

第 42 図 外部抵抗の低いカップルの中間電位の図示 (Akimov, Tomashev)

電位分布が上述の場合に似た第 41 図のようなカップルを考えてみよう。外部接点が直接に陽極に接しており、内部接点(標準電池の先端)が陽極にごく近いとすると、すべての電位変化は陽極で起っていることが測定によりわかる。内外接点がともにできるだけ陰極に近くしたときにも同様のことが陰極についていえる。内外の接点をそれぞれ M と N におくと、MN 区間に相当する電位が測定される。内部接点を陽極に残しておいて、たとえば 2 において、外部接点を外部導体の P 点におくと、測定電位は 2—P の垂直線に対する投影、すなわち 2—P' となる。

内外接点がいずれの位置であっても測定される電位は、直線部の投影が直線を切る長さに等しい。たとえば R—S に対して投影は R'S' になる。

カップルが短絡しているときには、外部接点を動かしても測定電位の大きさには影響しないことは第 42 図に示すごとくであって、この場合には N—M, N—Q, N—P などの投影はすべて 1—1' に等しいことがわかる。

このように考えれば、二つの電極系における接点の位置に関する実験の結果はすべて明瞭となる。しかし問題として残るのは内部接点を一つの電極から反対の極へと

移動するのではなくて、それを二つの電極を結ぶ直線に対してどのような角度におくかによって起る影響を知ることにある。いま二つの適度の大きさの電極がある距離をへだてておかれたと仮定しよう。しかるときは水平面に対するこれら二つの電極の投影と電解質のなかのそのときの電場は第43図のようになる。ここでは電場を等電位線で示した。一般に、この陽極から陰極への電位変化はなめらかな曲線になる。等電位曲線に沿っての測定電位は常に一定である。かくて、内部接点を等電位面 $S-S'$ に相当する MN に沿って動かしても電位は変わらないが、 $M-O$ または $M-P$ に沿って動かせば、等電位線を切るので、測定電位の値は変化する。

第43図 等電位面に沿って、またはそれを横切って動いたときの電位変化 (Akimov, Tomachev)

第44図 中間電位の計算の説明図 (Akimov)

は陽極の電位に上述の値に相当するものを増したものと考えるべきである。これは第44図にはっきりと示してある。すなわち

$$MN = EA - (1-1') - (2-2') = EK + (3-3') + (4-4')$$

ここで $1-1'$ と $3-3'$ は回路の外部における電位変化に相当し、 $2-2'$ と $4-4'$ は電解質中の変化に相当する。以下において、陽極から内部接点までの回路の部分(たとえば第44図の $1-2-N-M$) は回路の陽極部とみなし、陰極から接点までの回路の部分(たとえば

結論として、次のことを注意すべきである。すなわち、それぞれの中間電位は陰極電位から外部接点の電位降下と内部接点の電位降下との和(符号によく注意すべきであるが)を減じたもの、あるいは

陽極の電位に上述の値に相当するものを増したものと考えるべきである。これは第44図にはっきりと示してある。すなわち

減じたもの、あるいは

陽極の電位に上述の値に相当するものを増したものと考えるべきである。これは第44図にはっきりと示してある。すなわち

減じたもの、あるいは

陽極の電位に上述の値に相当するものを増したものと考えるべきである。これは第44図にはっきりと示してある。すなわち

減じたもの、あるいは

陽極の電位に上述の値に相当するものを増したものと考えるべきである。これは第44図にはっきりと示してある。すなわち

減じたもの、あるいは

陽極の電位に上述の値に相当するものを増したものと考えるべきである。これは第44図にはっきりと示してある。すなわち

3-4-N-M) は回路の陰極部とみなすことにする。

カップルの電流の強さ i がわかっていれば、そのカップルの電位が EA , EK であって分極のない場合の中間電位は解析的に記述できる。これはオーム抵抗が十分に高く、電極の分極が無視できる場合に相当する。

回路のどの部分の電位降下も、電流の強さとその部分の抵抗との積に等しい:

$$\begin{aligned} EMN &= EA + i(R^iA + R^eA) \\ &= EK - i(R^iK + R^eK) \\ EMN &= EA - iRA = EK - iRK \end{aligned} \quad (22)$$

ここで R^eA は回路の陽極部の外部抵抗で、 R^iA は回路の陽極部の内部抵抗で、そして RA は回路の陽極部の抵抗の総和である。陰極部に対しても同様な符号を用いた (R^eK , R^iK , RK)。

電流の強さ i は作用している電位差を回路の全抵抗 ($\Sigma R = RA + RK$) で割ったものに等しい。

$$i = (EK - EA) / \Sigma R = (EK - EA) / (RA + RK) \quad (23)$$

この式に (22) 式を代入すると

$$\begin{aligned} EMN &= EA + RA(EK - EA) / (RA + RK) \\ &= EK - RK(EK - EA) / (RA + RK) \end{aligned} \quad (24)$$

または

$$EMN = EA + (EK - EA) \cdot RA / (RA + RK) \quad (25)$$

$$EMN = EK - (EK - EA) \cdot RK / (RA + RK) \quad (26)$$

この (25) と (26) 式は容易に次のように変化する。

$$\begin{aligned} EMN &= EA + (EK - EA) \cdot 1 / (1 + RK/RA) \\ &= EK - (EK - EA) \cdot 1 / (1 + RA/RK) \end{aligned} \quad (27)$$

これらの式によれば、中間電位 MN の値は RA と RK との絶対値には関係なくて、その比によることがはっきりわかる。 RK , すなわち回路の陰極部の抵抗が、 RA , すなわち回路の陽極部の抵抗に比べて大きければ、中間電位 EMN は陽極の電位に近づき、逆に RK が小さければ中間電位は陰極の電位に近づく。

7. 複合電極の電位

実用上の経験から、複合電極のことを述べる必要がでてくる。それらのうちで最も重要なのは、複合組織をもった合金、すなわち $\alpha + \beta$ 真鍮、シルミン ($Al-Si$ 合金)、鋼 ($Fe-Fe_3C$)、铸铁 ($Fe-Fe_3C-C$) 等々であって、このような複合電極の電位の性質に関する問題が起る。

問題を解決するために、前に用いた模型を用いることにしよう。

いま複合電極の材料が二つの構成成分、すなわち地の組織と介在物からなると仮定しよう。いま電極が第45図に示すような2個の電極よりなると単純化して考えれば、二つの場合を同時に考慮せねばならない。その一つはそ

第 45 図 複合電極を二元電極として図示したもの (Akimov)

について、単純化した分極図である第30図を用いて考察しよう。

陰極分極の式は

$$E_K = E^0_K - P_K I$$

であり、陽極分極の式は

$$E_A = E^0_A + P_A I$$

である。いま次のごとく仮定しよう。

$$E^0_K - E^0_A = V^0, P_K + P_A = P$$

しかるときは最大腐蝕電流 I_{max} に相応する総合電位 E_{tot} は $E_K = E_A$ なる仮定から求められる。

$$E_{tot} = E^0_K - P_K I_{max} = E^0_A + P_A I_{max} \quad (28)$$

そこで

$$I_{max} = (E^0_K - E^0_A) / (P_K + P_A) = V^0 / P$$

および

$$E_{tot} = E^0_K - P_K \cdot V^0 / P = E^0_A + P_A \cdot V^0 / P \quad (29)$$

これらの簡単な関係から、 E^0_A の負の値が大きくなり、また分極度 P_A が減少すると共に複合電極の分極した総合電位 E_{tot} はより負の値になることがわかる。 E_K が正で大きな値となり、また P_K が小さくなると共に、複合電極の総合電位は正の大きな値になる。

P_K と P_A は電極の面積 F_K および F_A と直接に関連しているので、 $P_K = B_1 F_K$ および $P_A = B_2 F_A$ (ここで B_1 および B_2 はそれぞれ陰極および陽極の比分配度である) とおくことができる。このことから一般に、複合電極の陽極成分の面積がまずと共に、総合電位はより負な値になることが結論される。

分極曲線の形を直線で示すのをやめて、実際に起るもっと複雑な形で考えたとしても、上述の推定の本質は変わらず、唯単に数値の関係がもっと複雑になるだけである。

さてここで上述とは別な極端な場合、すなわちオーム抵抗がきわめて高く分極が無視できるような場合について考察しよう。このような場合は、きわめて弱い電導性電解質、たとえば井戸水の場合に起りうる。この場合には面積の等しい ($F_K = F_A$) 二つの小さな電極を適当な値の抵抗をもって連結し、外部抵抗 R^e が内部抵抗 R^i

の系のオーム抵抗が小さくて、分極だけを考えればよい場合であり、いま一つはオーム抵抗が高くて分極を完全に無視できる場合である。まず前者

第 46 図 複合電極の電極電位の測定 (Akimov)

見なされるようにする。このようにすれば、 R^e が低い限り標準電池の先端の位置は測定に影響しない。

すぐわかるように内部抵抗は電極の面積と、標準電池からの距離によってきまる。 $l_A = l_K$ でありまた $F_A = F_K$ であるから、陰陽両極回路の内部抵抗は等しい。すなわち $R_A = R_K$ である。(25) 式によると、測定された総合電位の値は次のようにあらわされる。

$$E_{tot} = E_A + (E_K - E_A) \cdot R_A / 2R_A = E_A + (E_K - E_A) / 2 = (E_A + E_K) / 2 \quad (30)$$

このようにして、測定された電位は、働いているカップルの陽極と陰極の電位の和の半分である。

しかしこれは最も簡単な場合であって、実際には陰陽両極の面積の等しくない場合がしばしば起る。このようなもっと複雑な場合を考察する前に、内部抵抗は電極面積の2乗根にほぼ比例すると考えられることを指摘しよう。

$$R \cong K_1 / \sqrt{F}$$

ここでは K_1 は比例係数である。

これによって $R_K / R_A \cong \sqrt{F_A / F_K}$ なる式を考えに入れて、(25) 式を次のように書きかえることができる。

$$E_{tot} = E_A + (E_K - E_A) / (1 + \sqrt{F_A / F_K}) \quad (31)$$

いま F_A が F_K に比べて著しく小さく、 $l_A = l_K$ はそのままであると仮定しよう。しかるときは (31) 式の測定される総合電位は E_K に近づく。逆に陰極の面積が減少すると総合電位は E_A に近くなるであろう。標準電池の先端を電極に近づける。すなわち距離 l を電極間の距離と同程度にすると電極に対する標準電池先端の位置が測定される電位に影響することは注意すべきである。

総合電位 E_{tot} に関して上で導いた式は実験によって直接に支持される。Cu-Zn カップルのこの電位を種々の溶液について、標準電極 (甘汞) の先端を陰陽両極から等距離において測定した。銅と亜鉛電極の面積はやは

Solution	Total Potential (Experimental)	Pot. of Active Cathode	Pot. of Active Anode	Total Potential (Calculated)	Electrode Potential of Cu	Electrode Potential of Zn
3% NaCl+0.5% H ₂ O ₂	-0.883	-0.831	-0.940	-0.885	-0.090	-0.998
1N HCl.....	-0.955	-0.894	-1.048	-0.956	-0.246	-1.049

第4表 種々の溶液中で Cu-Zn 系の総合電位の測定

電位の値は 1N 甘汞電極基準

り等しくした。これらの測定の結果は第4表に示したが、この表で電位の値は 1N 甘汞電極を標準としてボルトであらわしてある。

電極の面積は等しく、また距離は $l_K=l_A$ であるので、総合電位は作動している陰陽両極の電位の算術平均でなければならない。計算値は実験値とよく合う。表の最後の2列には銅と亜鉛との同じ溶液中での電極電位が示してあるが、これによればこの場合に作動している陰陽両極の電位のかわりにそれらの金属の電位を用うことは誤りであることがわかる。

いま複合組織をもつ合金の電極電位を測定したとしよう。介在物の大きさは小さく、きわめて小さな尺度を用いない限り地の組織中のその分布も均一であるとしよう(第47図)。これらの介在物は小さくて標準電池の先端の開口部よりはるかに小さく、かつその分布は均一なので、標準電池の先端を測定すべき電極の近くにおくことは測定結果に影響しない。

第47図 複合電極の総合電位の測定 (Akimov)

で、標準電池の先端を測定すべき電極の近くにおくことは測定結果に影響しない。

介在物が大きく、標準電池の先端の開口部が小さくて介在物の大きさと同程度であると、標準電池先端部の電極に対する位置が測定結果に認

めうるほど影響を及ぼす。

いま分極もオーム抵抗も共に影響をもつ最も複雑な場合を第48図に示すような近似直線図を用いて考察しよう。オーム抵抗を W とすると、分極曲線の式は次のようになる。

$$E_K = E_K^0 - P_K I$$

$$E_A = E_A^0 + P_A I$$

前のように：

$$E_K^0 - E_A^0 = V^0$$

$$P_K + P_A = P$$

第48図 複合電極の図解的分極図 (Akimov)

そこで最大電流の値は、前に(21)式で示したように

$$I_{max} = (E_K^0 - E_A^0) / (P_K - P_A) = V^0 / P$$

この系の抵抗が W のときの電流 I' の大きさは：

$$I' = (E_K' - E_A') / W$$

電位 E_K' および E_A' の値はそれぞれ：

$$E_K' = E_K^0 - P_K I' \quad (32)$$

$$E_A' = E_A^0 + P_A I' \quad (33)$$

第48図から次のようになる：

$$E_K' - E_A' = V^0 - P_K I' - P_A I'$$

そこで：

$$I' = V^0 / (P_K + P_A + W) = V^0 / (P + W) \quad (34)$$

この系の抵抗が W のときの電極電位の値は：

$$E_K' = E_K^0 - P_K \cdot V^0 / (P + W) \quad (35)$$

$$E_A' = E_A^0 + P_A \cdot V^0 / (P + W) \quad (36)$$

総合電位 E_{tot} の測定値はこの系の外部および内部接点の位置、すなわち $W_A : W_K$ の比により異なる。

$W_A + W_K = W$ であることを思い出せば

$$E_{tot} = E_A - (E_A - E_K) \cdot W_A / W$$

および

$$E_{tot} = E_A^0 + P_A \cdot V^0 / (P + W) - [E_A^0 + P_A \cdot V^0 / (P + W) - E_K^0 - P_K \cdot V^0 / (P + W)] W_A / W \quad (37)$$

この式を代数的にならべかえれば

$$E_{tot} = E_A^0 + V^0 \cdot (P_A + W_A) / (P + W) \quad (38)$$

または

$$E_{tot} = E_K^0 - V^0 \cdot (P_A + W_K) / (P + W) \quad (39)$$

分極曲線の形を実際の形にした場合に上式に起る複雑さは、その式がもっと複雑な形になった場合にのみあらわれる。

そこで二元系の電極電位はこの場合には、はじめの電位の値 E°_K と E°_A 、分極特性 P_K と P_A (そして従って電極の面積 F_K と F_A)、その系の抵抗 W 、および用いた測定法 (すなわち外部接点と標準電池先端部との位置、換言すれば $W_K : W_A$ の比) などによりきまる。

以下のような現象に常に注意を要する。オーム抵抗が実際上考慮に入らないような分極した系を考察するとき、腐蝕しつつある金属の面の電位はすべてほぼ同一である。換言すれば、腐蝕は等電位面で行われる。この種の等電位性は表面がはじめは不均質であることの結果であることを既に述べた。全面のはじめの電極電位が等しければ、金属腐蝕の電気化学的過程について語ることは不可能である。認めうるほどのオーム抵抗が存在すれば、分極が比較的高い場合でも表面上の各点の電極電位は異なるので等電位腐蝕は起らない。

しかし、 E°_K と E°_A との中間のある値であるところの総合電位 E'_{tot} を測定することはできる。 E'_{tot} の値はこの場合には測定法 (普通には測定回路を挿入することが行われるが) による。厳密に言えば、 E'_{tot} はここでは作動しているガルバニック電池の電極間の電磁場のある点の電位をあらわしている。

いままでは、二元系をあらわすのに、分離した電極が導体を通して結ばれている形の模型を用いていた。この条件により近似するためには外部導体を電極の直接接触におきかえればよい。このような系の微視的電池と異なる点は大きさだけである。

このような模型について電極電位の変化をしらべてみよう。

第 49 図 二つの細長い電極が一つの面で接してできたカップルの電流および等電位線 (Akimov)

第 50 図 表面の介在物のごく近くの電流線 (Akimov)

力線とそれに垂直な等電位面の方向とを、二つの細長い電極という最も単純な場合について図解的に示

すと第49図のように、半円筒と平面となり、それらの垂直面への投影は半円と直線になる。

それによりいくらか複雑な場合としては、これらの細長片の巾が異なるときである。第50図は更に複雑な場合として丸い介在物の場合を図示した。

これらの例のすべてに共通な一つの特徴は、互に接する電極の境界部は最短の力線により結ばれることである。この境界からはるかにはなれた点はすべてそれに比例した長い力線をもっている。

第 51 図 陽極と陰極の境界の近くの電極電位の変化 (Akimov)

からの距離の函数としてプロットしてある。陽極から陰極に移ると電位変化が認められる。液体の抵抗が高くて実際には電極は連結しないような状態に保たれているので、陰陽両極の E°_K と E°_A はともにはじめの値のままである。反対の場合として、電解質の電導度が高く、距離に関係なく抵抗が常に 0 である時には、第51図に示すように横軸に平行な直線となり、オーム抵抗は影響しない。第51図でW-高と示した曲線は抵抗が認めうるほどの影響をもった中間の場合である。陰陽極の境界の近くでは電極電位の変化は比較的激しいのは、境界からの距離がますますに比例してオーム抵抗が影響するからである。第51図でW-低と示した曲線は電解質の電導度が前の場合に比べて大きい場合である。

表面に介在物がならんで存在し、オーム抵抗も分極も認めうるほどの影響をもつ場合の電極電位の変化を第52図に示す。(次号完結)

第 52 図 介在物を含む表面における電極電位の変化 (Akimov)