

2020 年度 エネルギー電気化学 期末試験

【問題 1】～【問題 10】のすべてに回答せよ。ただし、回答に際しては、回答に至る経緯を必ず記載すること。

【問題 1】

H_2O の活量は 1 としてよいから、水の電離 $\text{H}_2\text{O}=\text{H}^+ + \text{OH}^-$ の平衡定数 K は、

$$K = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

と書ける。 ΔG_f^0 の値は、

$$\text{H}_2\text{O}(l) : -237.13 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{H}^+(aq) : 0 \text{ kJ mol}^{-1}, \text{OH}^-(aq) : -157.24 \text{ kJ mol}^{-1}$$

である。 25°C における K の値を計算せよ。

【問題 2】

単一成分の理想気体において、温度 (T) と体積 (V) 一定の条件で、ギブスエネルギー (G) と、圧力 (P) との間では、以下のような関係が成り立つことを示せ。

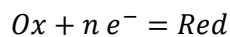
$$G = f(T) + RT \ln P \quad (f(T) \text{ は 温度のみに依存する関数})$$

【問題 3】

成分 i の化学ポテンシャル μ_i と活量 a_i との間には、以下の関係が成り立つ。

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

これを用いて、以下の電荷移動反応を考える。



これより Nernst の式を導け。

【問題 4】

電荷移動反応による電流について考えてみよう。

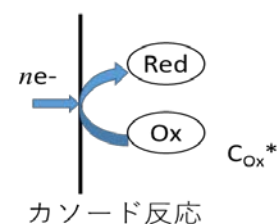
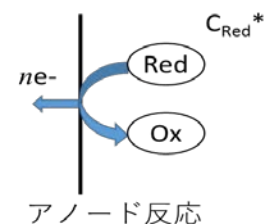
まず、アノード反応及びカソード反応による電流密度を求めてみよう。アノード反応における反応速度を v_a とすると、電極近傍における還元体の濃度 C_{Red}^* を用いて、

$$v_a = k_a C_{\text{Red}}^*$$

と表すことができる (k_a は反応速度定数)。さらにこのアノード反応による電流密度 i_a は、

$$i_a = nFv_a = nFk_a C_{\text{Red}}^*$$

となる。同様に、カソード反応速度 v_c とカソード電流密度 i_c は、電極近傍における酸化体の濃度 C_{Ox}^* を用いて、



$$v_c = k_c C_{Ox}^*$$

$$i_c = -nFv_c = -nFk_c C_{Ox}^*$$

と表すことができる。ここから、以下のように平衡状態におけるアノード電流あるいはカソード電流を交換電流密度 i_0 と定義し、

$$i_0 = |i_a| = |i_c|$$

それぞれのアノード電流密度及びカソード電流密度を計算することによって、Butler-Volmerの式を導け。

【問題 5】

アノード電流 i_a がカソード電流 i_c の100倍になったら i_c を無視できるとしよう。そのときの分極 η を、 $\alpha = 0.5$ 、 $n = 2$ として計算せよ。

【問題 6】

電極反応において拡散が律速の場合には、非定常状態の拡散方程式を解く必要がある。そのためには、(1)式のFickの第一法則から導かれる(2)式のFickの第二法則を用いる。

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

このFickの第一法則から、(2)式のFickの第二法則を導け。

【問題 7】

水溶液におけるイオン伝導について、塩化ナトリウムのような強電解質を溶解したとき、濃度を高くするとモル導電率が減少する。このときの、濃度とモル導電率との関係を示すとともに、減少する理由についてDebye-Hückel理論に基づき説明せよ。

【問題 8】

高性能な電気二重層キャパシタを開発するためには、溶媒を制御することが重要である。その理由をGouy-Chapman-Sternモデルから説明せよ。

【問題 9】

PEFCでは水分量の制御が重要である理由を説明せよ。

【問題 10】

ペロブスカイト構造の(La, Sr)MnO₃が高い電子伝導性を示す理由を説明せよ。

以上