

2015年6月4日

電子物質科学科 3年 前期
エネルギー電気化学 中間試験

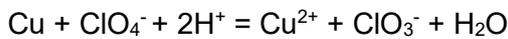
須田 聖一

以下の問題のうち、

問題 1-1 ~ 1-3 のすべて(必須問題), 及び 問題 2-1 ~ 2-5 から 2 問(選択問題)を回答せよ。なお回答に際しては、回答に至る経緯を必ず記載すること。

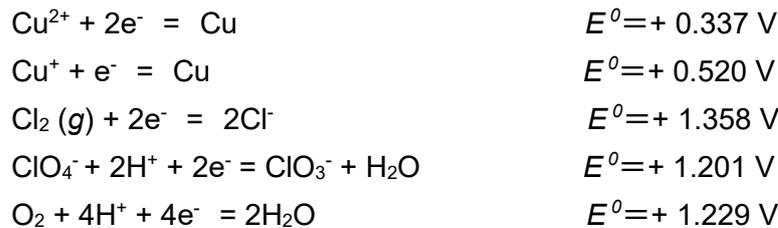
問題 1-1(必須問題)

以下の, E^0 のデータから、



の酸化還元反応が自然に進む向きを判定せよ。

(標準電極電位, E^0 / V vs. SHE)



問題 1-2(必須問題)

$|x| \ll 1$ のとき, $e^x = 1 + x$ と近似することができる。これを、次の Butler-Volmer の式に適用して、 $\eta = 0$ の近傍では、 i は η に比例することを示せ。

(Butler-Volmer の式)

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right\}$$

問題 1-3(必須問題)

電極界面近傍の電流は、以下のような Butler-Volmer の式あるいは、Cottrell の式で表すことができる。

(Butler-Volmer の式)

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right\}$$

(Cottrell の式)

$$i = n F C_{Red}^B D_{Red}^{1/2} \pi^{1/2} t^{-1/2}$$

拡散律速の電流の場合、電流が $t = 10\text{s}$ のときの半分になるときの時間を求めよ。

問題 2-1(選択問題)

NaOH の水への溶解については,

$$\Delta H^{\circ} = -44.5 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta G^{\circ} = -39.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

であることが知られている。25°Cにおける溶解の標準エントロピー変化 ΔS° を求めよ

問題 2-2(選択問題)

ΔG_f° の値から, 25°Cにおいて, 次の反応が自然に進む向きを判定せよ。

- (1) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (2) $2\text{Ag} + 2\text{Cl}^{-} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{AgCl} + \text{Cu}$
- (3) $2\text{Pb} + \text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^{+} = 2\text{Pb}^{2+} + \text{HCHO}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$

(標準生成ギブスエネルギー, $\Delta G_f^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$)

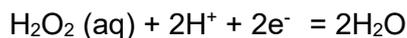
AgCl	: -109.79	CO	: -137.17	CO ₂ (g)	: -394.36
H ₂ O(l)	: -237.13	H ₂ O(g)	: -238.57	NO	: +86.55
NO ₂	: +51.31	HCHO(g)	: -102.53	HCHO(aq)	: -125.39
Cu ⁺	: +49.98	Cu ²⁺	: +65.49	Pb ²⁺	: -24.43
CO ₃ ²⁻	: -527.81	Cl ⁻	: -131.23	OH ⁻	: -157.24

問題 2-3(選択問題)

以下の 2 つのデータ



のみを使用して,



の標準電極電位 E° を求めよ。

問題 2-4(選択問題)

反応速度定数の温度依存性が, ボルツマン因数に従うと仮定して, 25°Cで活性化エネルギーが 50 kJ mol^{-1} から 20 kJ mol^{-1} に下がった時, 反応速度は何倍になるのかを計算せよ。

問題 2-5(選択問題)

静電容量 C (単位は F) と電位走査速度 v (単位は Vs^{-1}) の積が電流になることを示せ。

以上