

2016年6月9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 ~ 問題6のすべてに回答せよ。

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。

なお、必要に応じて、以下の2式を適当に用いること。

(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)

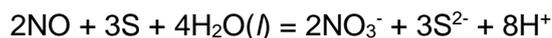
$$i = n F C_{Red}^B D_{Red}^{1/2} \pi^{1/2} t^{-1/2}$$

問題1

物質の活量が1桁変わると、25°Cのときのギブスエネルギーはどれだけ変化するかを計算せよ(有効数字3桁)。

問題2

ΔG_f^0 の値から、25°Cにおいて、以下の反応を電解で起こすのに必要な電圧を計算せよ(有効数字3桁)。

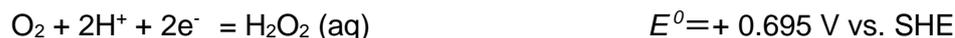


(標準生成ギブスエネルギー, ΔG_f^0 / kJ mol⁻¹)

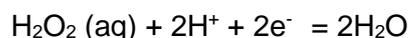
H ₂ O(l)	: -237.13	H ₂ O(g)	: -228.57	NO	: +86.55
NO ₃ ⁻	: -108.74	S ²⁻	: +85.8		

問題3

以下の2つのデータ



から、



の標準電極電位 E^0 を求めよ(有効数字4桁)。

問題 4

物質 1 mol のうち, 1 分子も活性化状態に達しないようならば, 反応はまずは起こらないと考えて良いだろう。温度が 25°C のとき, 活性化エネルギー E が何 kJ mol^{-1} を越えるとこのような状態になるか計算せよ(有効数字 3 桁)。

問題 5

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,

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

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,

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

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。

アノード反応とカソード反応が平衡状態にあるときは, それぞれの反応速度は, 活性化エネルギーを E^* とすると, 次のように表すことができる。

$$v_a = k_a C_{Red}^* \quad k_a = k_0 \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

$$v_c = k_c C_{Ox}^* \quad k_c = k_0 \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

すなわち, 平衡状態では, アノード反応の活性化エネルギー E_{Red} とカソード反応の活性化エネルギー E_{Ox} はいずれも E^* となる。

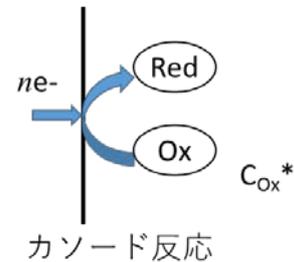
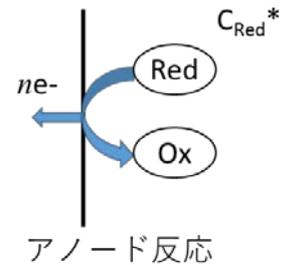
$$E_{Red} = E_{Ox} = E^*$$

このような平衡状態にあるときには, トータルでは電流は流れないが, アノード電流密度とカソード電流密度が等しく流れている。このときの電流密度を交換電流密度 i_0 という。このとき, 電極近傍における酸化体及び還元体の濃度は, 溶液全体のそれぞれの濃度, C_{Red}^B および C_{Ox}^B と等しいと考えることができる。すなわち,

$$C_{Red}^* = C_{Red}^B, \quad C_{Ox}^* = C_{Ox}^B$$

とおける。これより, 交換電流密度 i_0 は以下のように表すことができる。

$$i_0 = |i_a| = |i_c| = |nFv_a| = |nFv_c| = nFC_{Red}^B k_0 \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) = nFC_{Ox}^B k_0 \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$



次に、非平衡の時について考える。還元体と酸化体との間で $nF\eta$ の自由エネルギーの差があった場合、アノード反応の活性化エネルギーとカソード反応の活性化エネルギーは次のように表すことができる。

$$E_{Red} = E^* - \alpha nF\eta$$

$$E_{Ox} = E^* + (1 - \alpha)nF\eta$$

これらの活性化エネルギーの値を用いて、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 6

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(有効数字 2 桁)。

以 上