

2017年6月8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

問題 1 ~ 問題 8 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。

問題 1

ΔG_f^0 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, ΔG_f^0 / 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

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 3

二次電池のひとつであるニッケル-カドミウム電池の正極は以下のように表される。



以下の標準生成ギブスエネルギーの値を用いて, NiOOH の標準生成ギブスエネルギーの値を求めよ(有効数字 3 桁)。

(標準生成ギブスエネルギー, ΔG_f^0 / kJ mol⁻¹)

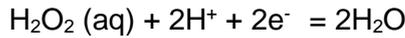
H ₂ O(l)	: -237	Ni(OH) ₂	: -530	OH ⁻	: -157
---------------------	--------	---------------------	--------	-----------------	--------

問題 4

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 5

Ag-AgCl 電極の反応及び標準電極電位は以下のように表される。



[Cl⁻] = 0.01 M のとき, 及び飽和 KCl 溶液中 ([Cl⁻] = 3.3 M) の電極電位をそれぞれ求めよ(有効数字 3 桁)。

問題 6

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,

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

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。

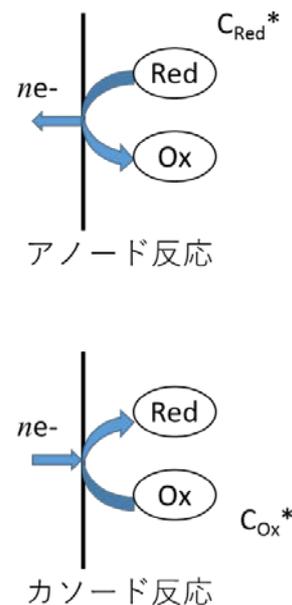
アノード反応とカソード反応が平衡状態にあるときは, それぞ

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 7

$|x| \ll 1$ のとき、 $e^x = 1 + x$ と近似することができる。これを、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。

問題 8

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。

以上