

2018年6月7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 10)のすべてに回答せよ。

解答に至るまでの論理的な展開を評価するため、解答までの経緯を必ず記載すること。

また、問題中で指定がない場合、温度は室温(298 K)とし、気体定数 R は

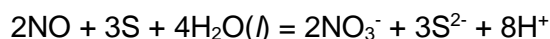
$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を用いること。

**(問題 1)**

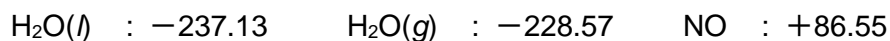
物質の活量が 1 桁変わると、25°C のときのギブスエネルギーはどれだけ変化するかを計算せよ(有効数字 3 桁)。

**(問題 2)**

$\Delta G_f^\circ$  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)。

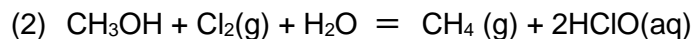
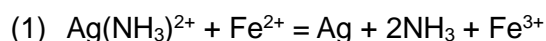


(標準生成ギブスエネルギー,  $\Delta G_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ )

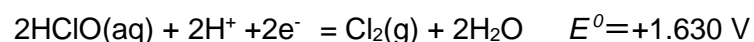
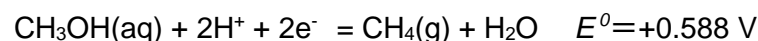
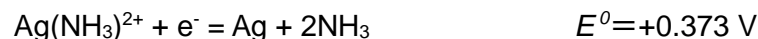


**(問題 3)**

以下の反応が左右どちらに進みやすいのかを  $E^\circ$  から判定せよ。



(標準電極電位,  $E^\circ / \text{V vs. SHE}$ )

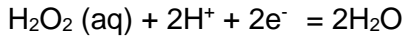


(問題 4)

以下の 2 つのデータ



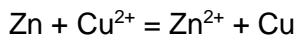
から,



の標準電極電位  $E^0$  を求めよ(有効数字 4 桁)。

(問題 5)

銅-亜鉛電池(ダニエル電池)は,



の反応からなる。 $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1.000\text{M}$  の初期濃度でつくったダニエル電池の起電力が、放電によって 1.040V に下がった。このとき、 $[\text{Zn}^{2+}]$  および  $[\text{Cu}^{2+}]$  の値を求めよ。

(標準電極電位,  $E^0$  / V vs. SHE)



(問題 6)

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  $\text{kJ mol}^{-1}$  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 7)

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、

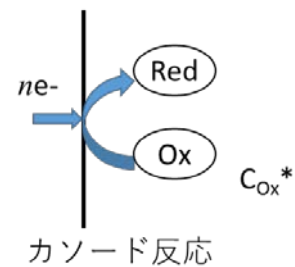
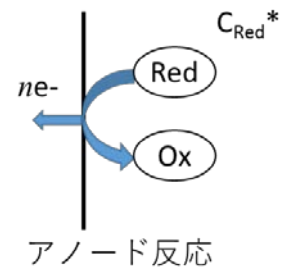
$$i_a = nFv_a = nFk_a C_{Red}^*$$

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 8)

$|x| \ll 1$ 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 $\eta$ に比例することを示せ。

### (問題 9)

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 $\eta$ を、 $\alpha = 0.5$ 、 $n = 2$ として計算せよ。

### (問題 10)

25°Cで活性化エネルギーが $50 \text{ kJ mol}^{-1}$ から $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ に下がった時、交換電流密度は何倍になるかを計算せよ。