

2019年6月6日

電子物質科学科 2019年度3年 前期
エネルギー電気化学 確認テスト

(問題1) ~ (問題8)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)

NaOHの水への溶解については、

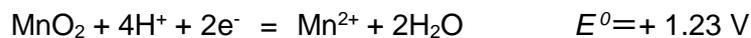
$$\Delta H^0 = -44.5 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta G^0 = -39.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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^0 を求めよ。

(問題2)

$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 系と $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ 系を組み合わせて電池を作ったとき、起電力は何Vになるか(有効数字3桁)。

(標準電極電位, E^0 / V vs. SHE)

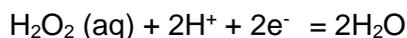


(問題3)

以下の2つのデータ



から、



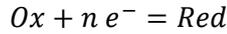
の標準電極電位 E^0 を求めよ(有効数字4桁)。

(問題 4)

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 5)

水の電解において水素が発生する以下の反応



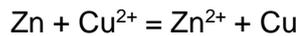
を水素分圧を 1atm としたとき、その電位 E が

$$E = - (0.059 \text{ pH}) \text{ V vs. SHE}$$

となることを示せ。

(問題 6)

銅-亜鉛電池(ダニエル電池)は、



の反応からなる。 $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1.000M$ 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、 $[Zn^{2+}]$ および $[Cu^{2+}]$ の値を求めよ。

(標準電極電位, E^0 / V vs. SHE)



(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、

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

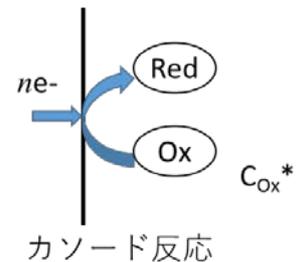
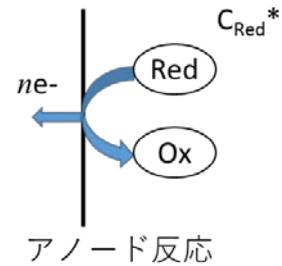
とおける。これより、交換電流密度 i_0 は以下のように表すことができる。

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

そこで次に、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の値を2次関数で近似した反応座標にもとづき計算してみよう。さらに、そのようにして得られた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で 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 η に比例することを示せ。



以上