

2024年6月13日

電子物質科学科 3年 前期  
エネルギー電気化学 確認テスト

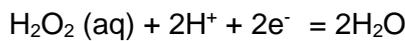
須田 聖一

- ・(問題 1) ~ (問題 7)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。
- ・なお、関数電卓を忘れた人は、その旨解答用紙の最初に記載し、計算直前までの展開をわかりやすく記載すること。

(問題 1) 以下の2つのデータ



から、



の標準電極電位  $E^0$  を求めよ。

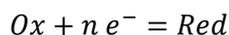
(問題 2) 単一成分の理想気体において、温度( $T$ )と体積( $V$ )一定の条件で、ギブスエネルギー( $G$ )と、圧力( $P$ )との間では、以下のような関係が成り立つことを示せ。

$$G = f(T) + RT \ln P \quad (f(T) \text{ は 温度のみに依存する関数})$$

(問題 3) 成分 $i$ の化学ポテンシャル  $\mu_i$  と活量 $a_i$ 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 4) 水の電気分解の逆反応となる、Grove 電池(燃料電池)では、起電力が水溶液中の pH に依存しないことを Nernst の式を用いて説明せよ。

(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。ここから、以下のように平衡状態におけるアノード電流あるいはカソード電流を交換電流密度 $i_0$ と定義し、

$$i_0 = |i_a| = |i_c|$$

と表すことができる。

次に、非平衡状態に展開してみよう。このときには、単純な二次関数を仮定した反応座標をもとに容易に算出することができる。これより、平衡状態における活性化エネルギー $E^*$ と平衡反応のエネルギー( $nF\eta$ )を用いて、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 $E_{Ox}$ を以下のように求めることができる。

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

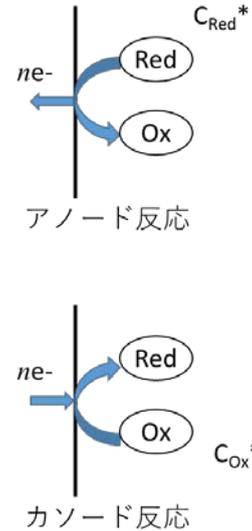
$$E_{Ox} = E^* + (1 - \alpha)nF\eta$$

$$\text{ただし, } \alpha = \frac{1}{2} - \frac{nF\eta}{16E^*}$$

このような非平衡状態における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)  $|x| \ll 1$ 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 7)  $25^\circ\text{C}$ 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。



以上