

2025 年 6 月 5 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。

(問題 1) 「暗くなると LED が点灯する」といった便利な照明システムが広く使われている。これを実現するための重要な素子が明るさによって抵抗が変化するフォトレジスタである。フォトレジスタ材料としては古くから CdS が使われている。CdS フォトレジスタの配線として Al を使うことができない理由を、以下の標準電極電位より説明せよ。

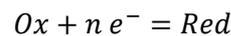
(標準電極電位, E^0 / V vs. SHE)



(問題 2) 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。

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

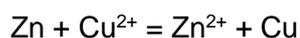
これを用いて、以下の電荷移動反応を考える。



これより Nernst の式を導け。

(問題 3) 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 4) 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 5) 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 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。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。

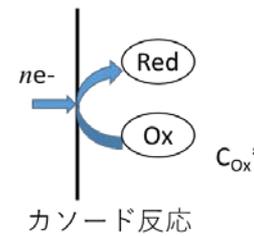
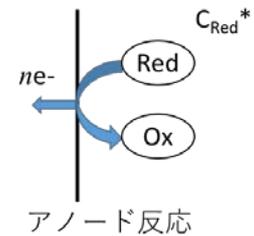
$$E_{Red} = E^* - \alpha nF\eta$$

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

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

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 7) 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