

イオン伝導度のアレニウスプロットが $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ である理由

「楽しい物理化学1」14章の14.4で、電場のイオンに作用する泳動力と濃度勾配による駆動力のバランスより **Nernst-Einstein equation** を導いた。すなわち、モルイオン伝導率 λ と拡散係数 D は、以下の関係があることが知られている。

$$D = \frac{RTu}{|z|F} = \frac{R}{z^2 F^2} \lambda T \quad (1)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 z はイオンの価数、 F はファラデー定数である。 u はイオン移動度で

$$\lambda \equiv |z|Fu \quad (2)$$

で定義される。例えば固体中を拡散する物質の拡散係数 D は、微視的な理論から

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \ln D = \ln D_0 - \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (3)$$

と表されることが解っているので拡散係数のアレニウスプロット ($\ln D$ vs $1/T$) を行い直線の傾きから $-E_a/R$ を得ることができる。ここで E_a は拡散の活性化エネルギーである。

以上より(1)式から、モルイオン伝導率 λ に温度 T を乗じたものが拡散係数に比例するので伝導度 σ に温度 T を乗じた σT をアレニウスプロットすればよい。

実際には、理論的にも実験的にも前指数因子に温度依存性があるので、 σT^m の m を変えて、 $\ln(\sigma T^m)$ vs $1/T$ が最も直線に近い形をとって活性化エネルギーを求めていることも行われているようである。