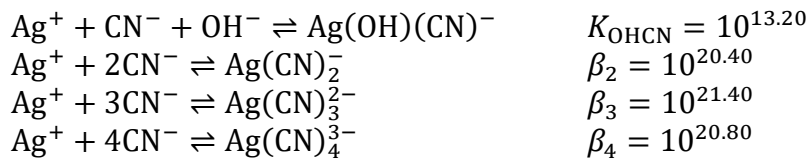


問題 11. 銀の電気めっき

銀の電気めっきは、銀で金属表面を覆う手法で、装飾や電気伝導性をあげるために行われる。銀の電気めっきではたいてい、 Ag^+ 、 CN^- を含むアルカリ水溶液を用いる。この方法では、めっきしたい金属をカソード（陰極），純銀をアノード（陽極）として用いる。酸化的な溶解によって銀イオンが溶液中に供給される一方，銀イオンが還元的に金属表面に析出する。純銀をアノードとして，される。 Ag^+ の還元的な析出/酸化的な溶解の半反応式と標準電極電位は次のように表せる：



溶液中では， Ag^+ は CN^- 、 OH^- と様々な錯体を生成する。錯生成反応と生成定数は次のように表せる：



ただし，全生成定数 β_i を $\beta_i = \frac{[\text{Ag(CN)}_i^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^i}$ と定義する。

以下の問題に答えよ。特に注記のない限り， $[\text{CN}^-] = [\text{OH}^-] = 1.00 \text{ M}$ ，溶解している化学種で銀を含むものの総濃度は 1.00 mM である。絶対温度は $T = 298.2 \text{ K}$ を用いよ。

- この溶液中の溶解している化学種で銀を含むものを濃度の高い順に5つ書け。最も濃度の高い化学種の濃度を計算せよ。

> > > >

- 問題 1 の最も濃度が高い化学種が Ag(s) に還元される半反応式を書け。その半反応式の E° を計算せよ。
- $[\text{CN}^-]$ が 1.00 M から変化すると，問題 1 の化学種の相対的な順番も変化する。問題 1 の相対的な順番が保たれる $[\text{CN}^-]$ の範囲を計算せよ。
- カソードの表面が Ag(s) で覆われているとしてカソードの平衡電位を計算せよ。
- 銀の還元的な析出反応は水素発生反応 (HER) と競合する。HER が起こる電位は溶液の pH に依存する；pH が大きくなると HER が起こる電位は負方向に動く。問題 4 で計算した平衡電位を HER の平衡電位と比較することで，銀の還元的な析出反応が HER よりも熱力学的に有利であるような pH の下限を計算せよ。

6. HCN(g)は毒性がかなり強いため、ドラフトチャンバーを使用していてもこの気体の発生は最小限にする必要がある。平衡時の HCN(g)の分圧を 10 ppm (= $10^{-5.0}$ bar)以下にするための pH の条件を計算せよ。計算のために以下の平衡の式を用いよ。

