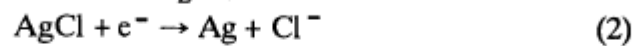


問題 5

水素電極と銀一塩化銀電極からなる化学電池：



の電極反応は、



で表される。以下の設問に答えよ。

- (a) 反応における Gibbs 関数の変化 $\Delta G = \sum \nu_i \mu_i$ (ν_i : 成分 i の化学量論数、 μ_i : 成分 i の化学ポテンシャル) に基づいて、この電池の起電力 E が次の関係式で表されることを示せ。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{Ag}}) (a_{\text{H}^+}) (a_{\text{Cl}^-})}{(a_{\text{AgCl}}) (a_{\text{H}_2})^{1/2}} \quad (3)$$

ただし、 a_i : 成分 i の活量、 E° : 標準起電力、 R : 気体定数、 F : Faraday 定数、 T : 温度である。

- (b) 電池の標準起電力を求める方法について考える。Debye-Hückel の理論によると、希薄溶液では、 $\ln \gamma_{\pm} = A(m_{\text{HCl}})^{1/2}$ (γ_{\pm} : 平均活量係数、 A : 定数) の関係が成立する。この関係式を用いて、式 (3) から次式が導出される。

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{HCl}}^\circ} = E^\circ - \frac{2RTA}{F} (m_{\text{HCl}})^{1/2} \quad (4)$$

式 (4) に基づき、 E° を求める手順を記述せよ。ただし、 m_{HCl}° は HCl の標準質量モル濃度である。

- (c) 設問 (b) の手順により、この電池の 25 °C における E° は 0.225 V と求めた。この電池をある濃度の HCl 溶液に浸したとき、25 °C で E は 0.386 V であった。この溶液の pH を求めよ。ただし、 $R = 8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 、 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とせよ。