

4 電気化学

生徒 「電池でも電気分解でも、生じている化学反応は酸化還元反応ですよね。では、この両者はどのように違うのですか？」

先生 「電池では、電解液と一組の電極を選ぶと、基本的には、どちら側の電極が負極であるか、正極であるかは決まってしまう。なぜなら、電池は自発的な酸化還元反応を利用したものだからね。一方、電気分解では、電解液と一組の電極を選んでも、外部電源に接続しない限りは、どちら側の電極が陽極であるか、陰極であるかは決まらない。なぜなら、電気分解は外部から与えられる電気エネルギーによって引き起こされる酸化還元反応だからね」

生徒 「つまり、電池では、負極側に還元剤(負極活物質)があり、正極側に酸化剤(正極活物質)があって、互いに引き離されているこれらが電解液と導線で結ばれると、負極側では自発的な酸化反応(電子の放出)が、正極側では自発的な還元反応(電子の受け取り)が起こって、導線中を負極側から正極側に電子が流れるということですね」

先生 「電気分解では、外部電源の正極側につながれた電極が陽極となり、その陽極では、外部から与えられる電気エネルギーによって、酸化反応が引き起こされる。また、外部電源の負極側につながれた電極が陰極となり、その陰極では、外部から与えられる電気エネルギーによって、還元反応が引き起こされる」

生徒 「電気分解では、外部から与えられる電気エネルギーによって酸化還元反応が引き起こされるなら、自然界では起こりえないような酸化還元反応も引き起こされますか？」

先生 「もちろんだよ。そのことが、電気分解が化学工業において広く利用されている(イオン交換膜法、銅の電解精錬、アルミニウムの溶融塩電解など)ことの理由の一つでもあるんだろうね。これらの化学工業の理解は、電気分解の学習においても、とても重要だよ」

「電気化学」で用いる手順と式



手順 STEP 1 情報の整理

- ① 電極反応を明らかにする。
- ② 流れた電子の物質量を明らかにする。
- ③ 与えられている物質の量を明らかにし、問われている物質の量を記号化する。

STEP 2 式への代入

- ① STEP 1 の情報をもとに、比例式を立てる。
- ② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

「電気化学」で必要な知識(その1)

ファラデー定数

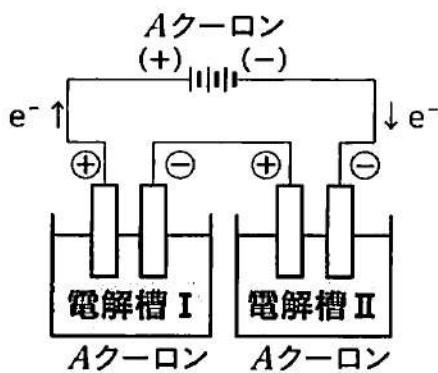
1 mol の電子がもつ電気量の絶対値を示したもの。通常、 $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ をファラデー定数といい、記号 F で表す。

電気分解の回路に i アンペアの電流が t 秒間流れたとき、同回路には

$i \times t$ クーロンの電気量が流れた、つまり $\frac{i \times t}{9.65 \times 10^4} \text{ mol}$ の電子が流れたことになる。

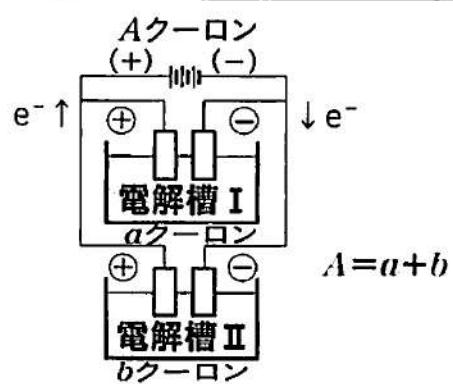
電池および電解槽の接続の例

例 1：直列電気分解



それぞれの電解槽を流れる電気量は、全体を流れる電気量に等しい。すなわち、互いに等しい。

例 2：並列電気分解

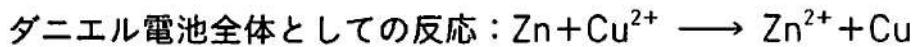
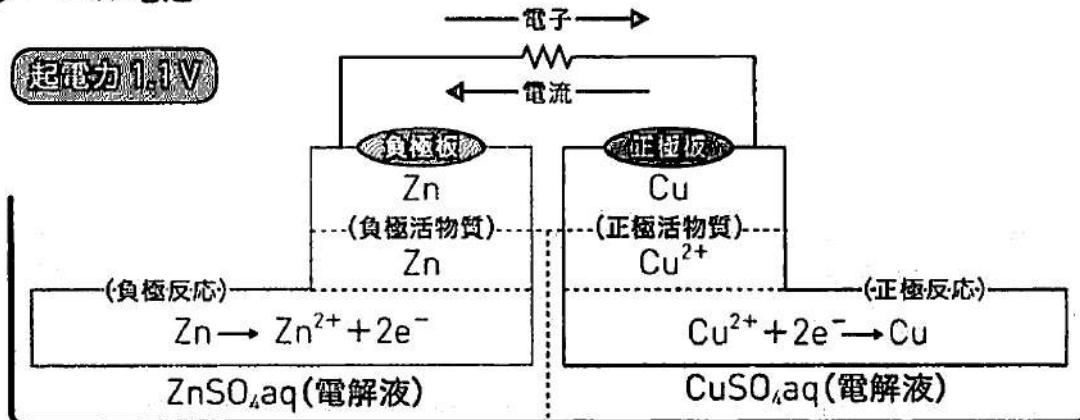


それぞれの電解槽を流れる電気量の和が、全体を流れる電気量に等しい。

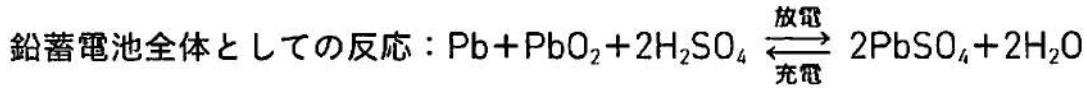
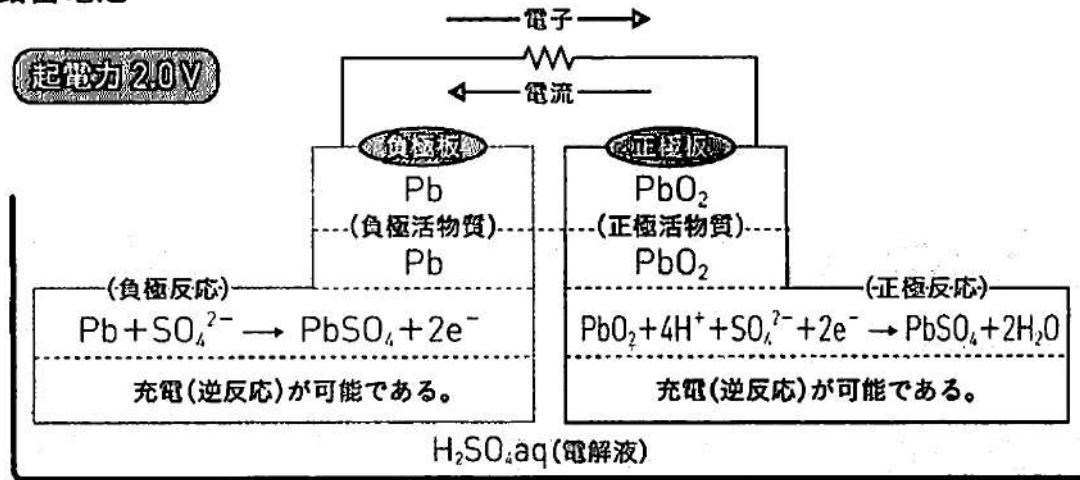
「電気化学」で必要な知識(その2)

代表的な電池の例

■ダニエル電池

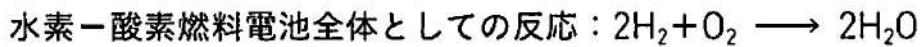
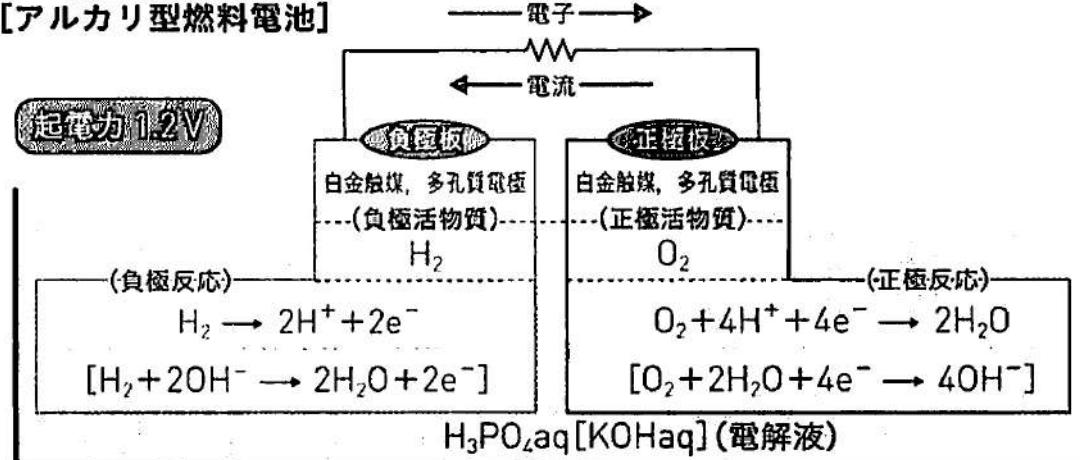


■鉛蓄電池



■リン酸型燃料電池

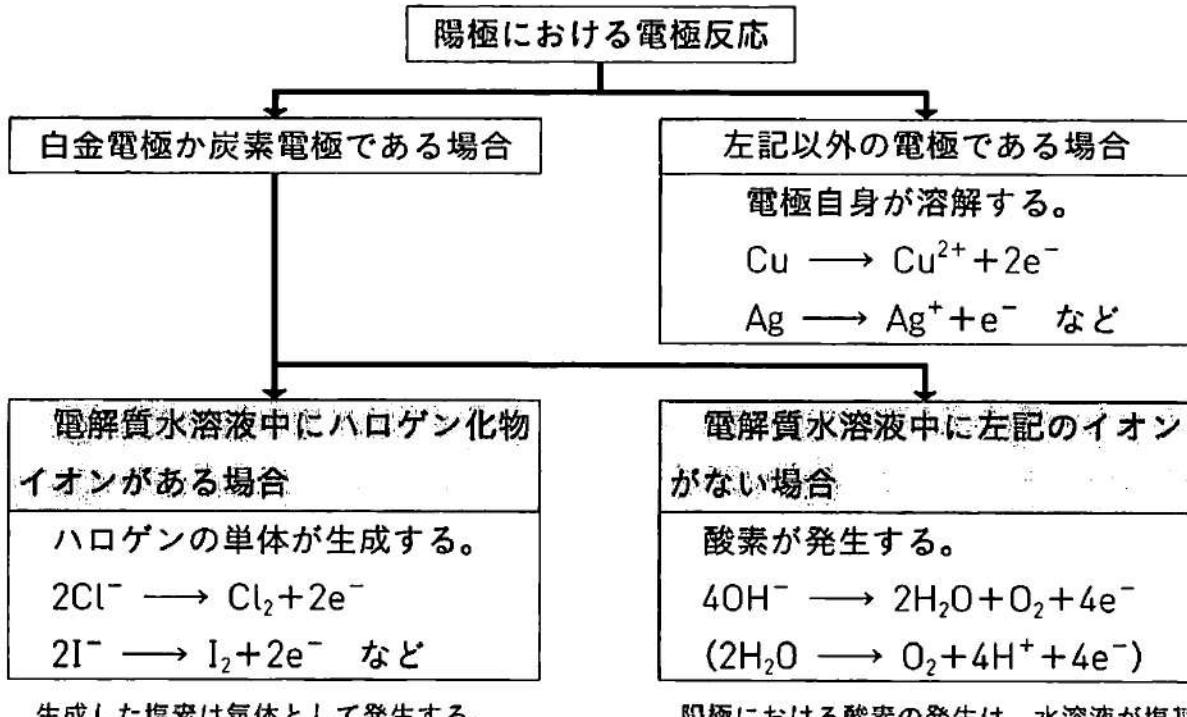
[アルカリ型燃料電池]



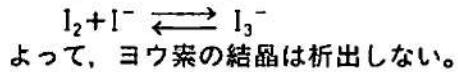
「電気化学」で必要な知識(その3)

電解質水溶液の電気分解

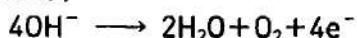
■陽極における電極反応



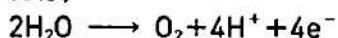
生成した塩素は気体として発生する。
生成したヨウ素はヨウ化物イオンと反応し水溶液中に溶解する。



陽極における酸素の発生は、水溶液が塩基性のとき、

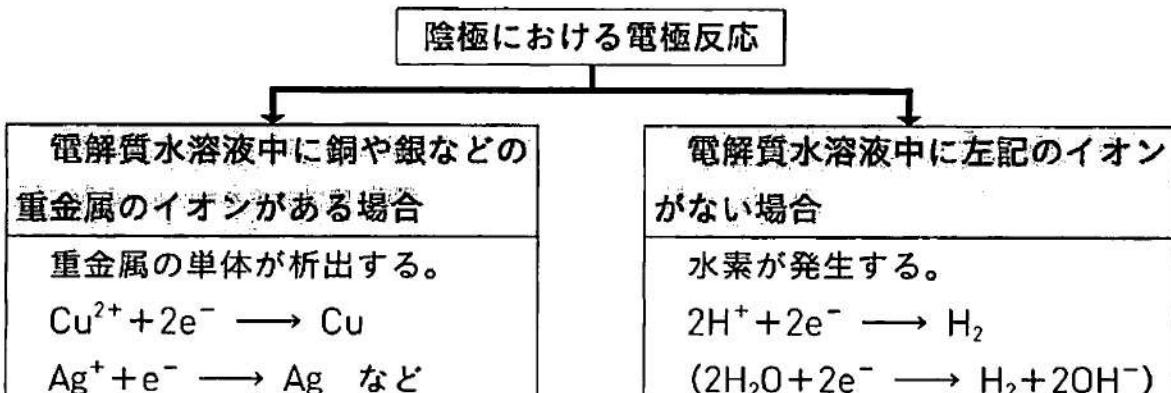


と記述されるが、水溶液が酸性または中性のときには、



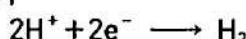
と記述される。

■陰極における電極反応



ここでいう重金属のイオンとは、イオン化傾向が亜鉛～銀の範囲にある金属のイオンをさす。

陰極における水素の発生は、水溶液が酸性のとき、



と記述されるが、水溶液が塩基性または中性のときには、



と記述される。

例題 20 燃料電池

次の文章を読み、(ア)には有効数字2桁の数値、(イ)、(ウ)には有効数字3桁の数値を入れよ。ただし、気体は理想気体とし、その1 molあたりの体積は22.4 L(標準状態)であり、ファラデー定数 $F=9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

燃料電池は、還元剤である水素と酸化剤である酸素との化学反応によって、電気を外部に取り出す装置である。通常の電池では、還元剤や酸化剤が消費されると電気を取り出すことができなくなるが、燃料電池では、燃料である水素と酸素を外部から供給することによって、連続的に電気を取り出せるという利点がある。

リン酸型の水素-酸素燃料電池で電流を取り出すとき、負極では水素が消費され、正極では酸素が消費される。この電池を回路につないで電流を流したところ、負極では水素が標準状態に換算して465 mL 消費された。このとき、回路を流れた電子の物質量は(ア) mol である。

アポロ計画の宇宙船やスペースシャトルでは、水酸化カリウム水溶液を用いたアルカリ型燃料電池が電源として使用された。この燃料電池を、77.2 A の一定電流で、19日間連続的に運転するためには、(イ) L の液体酸素(密度 1.14 g/cm^3)が必要である。このとき、燃料電池の負極では水が生成する。また、この燃料電池の負極で19日間に生じる水(密度 1.00 g/cm^3)の体積は(ウ) L であり、この水は宇宙飛行士の飲料水などに用いられた。

慶應義塾大、東京都市大、富山大



ダニエル電池、鉛蓄電池、水素-酸素燃料電池(リン酸型、アルカリ型)の電極反応については、素早く確実に書けるようにしておきましょう。

STEP 1 情報の整理

① 『まず、電極反応を明らかにしよう』

(ア)

水素-酸素燃料電池 (リン酸型)	正極	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
	負極	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

… I a 表

(イ) (ウ)

水素-酸素燃料電池 (アルカリ型)	正極	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
	負極	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $(2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-)$

… I b 表

② 『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

(ア)

正極も負極も同物質量

流れた電子 e^- の物質量は不明なので、 $x(\text{mol})$ とおく。

… II a 表

(イ) (ウ)

正極も負極も同物質量

$$\begin{aligned} \text{流れた電子 } e^- \text{ の物質量} &= \frac{77.2(\text{A}) \times (19 \times 24 \times 60 \times 60) \text{秒}}{9.65 \times 10^4 (\text{C/mol})} \\ &= 1.313 \times 10^3 (\text{mol}) \end{aligned}$$

… II b 表

③ 『さらに、与えられている物質の量を明らかにし、問われている物質の量を記号化しよう』

(ア)

負極	発生した水素の体積 : $(465 \text{ mL}) = 4.65 \times 10^{-3} \text{ L}$
----	--

… III a 表

(イ) (ウ)

正極	必要な O_2 の質量 : $a(\text{g})$
負極	生じる H_2O の質量 : $b(\text{g})$

… III b 表

STEP;2 式への代入

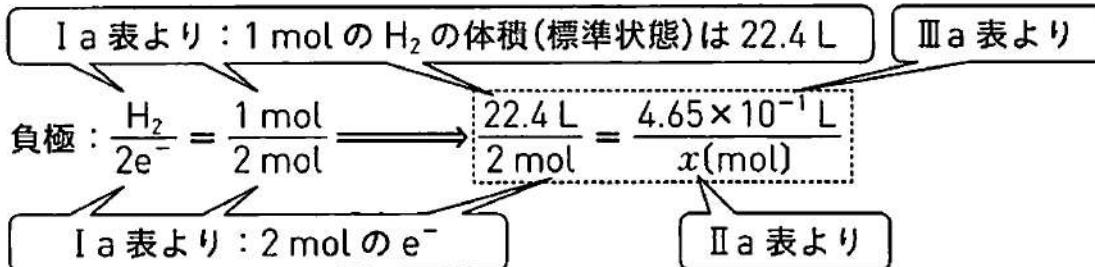
① 上述の情報をもとに、比例式を立てる。

(ア)

負極	$\frac{H_2}{2e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \rightarrow \frac{22.4 \text{ L}}{2 \text{ mol}} = \frac{4.65 \times 10^{-1} \text{ L}}{x(\text{mol})}$ 比例式
----	---

よって、比例式より、 $x = 4.15 \times 10^{-2} (\text{mol})$ と求められる。

ちなみに上記の比例式は、Ia～IIIa表より次のように読み取った。



(イ), (ウ)

正極	$\frac{O_2}{4e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} \rightarrow \frac{32 \text{ g}}{4 \text{ mol}} = \frac{a(\text{g})}{1.313 \times 10^3 \text{ mol}}$ 比例式①
負極	$\frac{2H_2O}{2e^-} = \frac{\cancel{2} \text{ mol}}{\cancel{2} \text{ mol}} \rightarrow \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = \frac{b(\text{g})}{1.313 \times 10^3 \text{ mol}}$ 比例式②

よって、比例式①より a が、比例式②より b が、

$$a = 1.050 \times 10^4 (\text{g}), \quad b = 2.363 \times 10^4 (\text{g})$$

と求められる。

② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

(イ) 質量(g)を体積(L)に換算する。

$$\text{体積(cm}^3\text{)} = \frac{\text{質量(g)}}{\text{密度(g/cm}^3\text{)}} = \frac{1.050 \times 10^4 \text{ g}}{1.14 \text{ g/cm}^3} = 9.210 \times 10^3 (\text{cm}^3) \implies 9.210 \text{ L}$$

(ウ) 質量(g)を体積(L)に換算する。

$$\text{体積(cm}^3\text{)} = \frac{\text{質量(g)}}{\text{密度(g/cm}^3\text{)}} = \frac{2.363 \times 10^4 \text{ g}}{1.00 \text{ g/cm}^3} = 2.363 \times 10^4 (\text{cm}^3) \implies 23.63 \text{ L}$$

解答 (ア) 4.2×10^{-2} , (イ) 9.21, (ウ) 23.6

生徒 「『この燃料電池の負極で』という部分には、深い意味があるのですか？」

先生 「では、『この燃料電池全体で』という文章だったら、答えはどうなるかな？ I b 表の電極反応をよく見てごらん。負極で水が生成する一方で、正極で水が消費されているね。負極で生成する水の物質量と正極で消費される水の物質量は、同じ電気量あたりで、2:1だから、『この燃料電池全体で』であれば、(ウ)の答えは、正極で消費される水を差し引いて、上記で求めた値の半分ということになるんだ」

生徒 「ちなみに、電池の問題はこの一問のみですか」

先生 「いや、電池の各電極における量的な関係は、電気分解における量的な関係に絡めて出題されることが多い。そういう問題を集めた THEME 15 でも学習するよ」

11

単独の電気分解

例題 21 電流が流れた時間と発生した気体の質量

次の文章を読み、下記の各問いに答えよ。必要があれば次の値を用いよ。

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

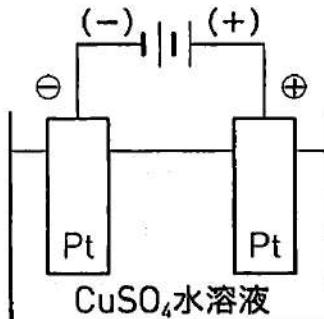
アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$

電子 1 個の電気量 $-e = -1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$

酸素の原子量 O = 16, 銅の原子量 Cu = 63.5

硫酸銅(II) CuSO_4 水溶液を白金電極を用いて

2.40 A の一定の電流で電気分解したところ、陰極に 305 mg の金属が析出し、陽極で気体が発生した。



問 1 電流が流れた時間(秒)を有効数字 2 術で答えよ。

問 2 このとき陽極で発生した気体の質量を有効数字 2 術で答えよ。



硫酸銅(II)水溶液の白金電極による電気分解は、極めて頻出の電気分解のひとつです。電極反応をしっかりと確認しておきましょう。

STEP 1 情報の整理

① 『まず、電極反応を明らかにしよう』

陽極では、電極は白金で電解液中にハロゲン化物イオンがないので、酸素 O_2 が発生する。陰極では、電解液中に重金属のイオン Cu^{2+} があるので、重金属の単体 Cu が析出する。

陽極	$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
陰極	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$

② 『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

一単独の電解槽なので、陽極も陰極も同物質量

流れた電子 e^- の物質量は不明なので、 $x(\text{mol})$ とおく。

- ③ 『さらに、与えられている物質の量を明らかにし、問われている物質の量を記号化しよう』

陽極	発生した O_2 の質量 : $a(g)$
陰極	析出した Cu の質量 : $305 \times 10^{-3} g$

STEP 2 式への代入

- ① 上述の情報をもとに、比例式を立てる。

陽極	$\frac{O_2}{4e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} \rightarrow \frac{32 \text{ g}}{4 \text{ mol}} = \frac{a(\text{g})}{x(\text{mol})}$ 比例式 I
陰極	$\frac{Cu}{2e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \rightarrow \frac{63.5 \text{ g}}{2 \text{ mol}} = \frac{305 \times 10^{-3} \text{ g}}{x(\text{mol})}$ 比例式 II

よって、まず比例式 II より x が、次に比例式 I より a が、

$$x = 9.60 \times 10^{-3} (\text{mol}), \quad a = 7.68 \times 10^{-2} (\text{g})$$

と求められる。

- ② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

電流が流れた時間を t (秒)とおくと、

$$\text{流れた電気量} (\text{C}) = 2.40 (\text{A}) \times t (\text{秒})$$

$$= 9.65 \times 10^4 (\text{C/mol}) \times 9.60 \times 10^{-3} (\text{mol}) \quad \text{より},$$

$$t = 386 (\text{秒})$$

生徒 「アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$,

電子 1 個の電気量 $-e = -1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ という情報は使わないので
すか？」

先生 「使っても解けるけどね、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ が与え
られているから、そちらを使って解いたということだね。もしも、 N_A
や e の値を用いると、

流れた電気量(C) = $2.40 \times t = 1.60 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} \times 9.60 \times 10^{-3}$
より、 $t = 385$ (秒)ということになるね」

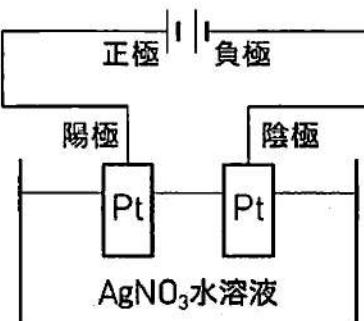
【解答】問 1 3.9×10^2 秒 問 2 $7.7 \times 10^{-2} \text{ g}$

例題22 流れた電流と発生した気体の体積

白金電極を用いて、硝酸銀水溶液を電気分解したとき、有効数字2桁で次の問いに答えよ。

- 問1 2時間電気分解して陰極の質量をはかったところ、8.06 g 増加した。この場合、何アンペアの電流で電解したことになるか。
ただし、電流は100%電解に利用されたものとし、気体1 molあたりの体積は22.4 L(標準状態)、原子量はAg = 108、ファラデー定数 $F=9.65\times10^4\text{ C/mol}$ として解答せよ。

- 問2 この場合、陽極に発生する気体の体積は標準状態で何Lか。



熊本工大



電解液が異なることを除けば、例題21とほぼ同一内容の問題です。何ひとつ不安はないはずですね。

STEP 1 情報の整理

① 『まず、電極反応を明らかにしよう』

陽極では、電極は白金で電解液中にハロゲン化物イオンがないので、酸素 O_2 が発生する。陰極では、電解液中に重金属のイオン Ag^+ があるので、重金属の単体Agが析出する。

陽極	$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
陰極	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$

② 『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

単独の電解槽なので、陽極も陰極も同物質量

流れた電子 e^- の物質量は不明なので、 $x(\text{mol})$ とおく。

③ 『さらに、与えられている物質の量を明らかにし、問われている物質の量を記号化しよう』

陽極	発生した O_2 の体積： $v(\text{L})$
陰極	析出したAgの質量：8.06 g

STEP 2 式への代入

① 上述の情報をもとに、比例式を立てる。

陽極	$\frac{O_2}{4e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} \rightarrow \frac{22.4 \text{ L}}{4 \text{ mol}} = \frac{v(\text{L})}{x(\text{mol})}$ 比例式 I
陰極	$\frac{Ag}{e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \rightarrow \frac{108 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = \frac{8.06 \text{ g}}{x(\text{mol})}$ 比例式 II

よって、まず比例式 II より x が、次に比例式 I より v が、

$$x = 7.46 \times 10^{-2} (\text{mol}), v = 4.17 \times 10^{-1} (\text{L})$$

と求められる。

② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

流れた電流を i (アンペア)とおくと、

$$\begin{aligned}\text{流れた電気量(C)} &= i(\text{アンペア}) \times \{2 \times 60 \times 60(\text{秒})\} \\ &= 9.65 \times 10^4 (\text{C/mol}) \times 7.46 \times 10^{-2} (\text{mol}) \quad \text{より},\end{aligned}$$

$$i = 0.999 (\text{アンペア})$$

【解答】問 1 1.0 アンペア 問 2 $4.2 \times 10^{-1} \text{ L}$

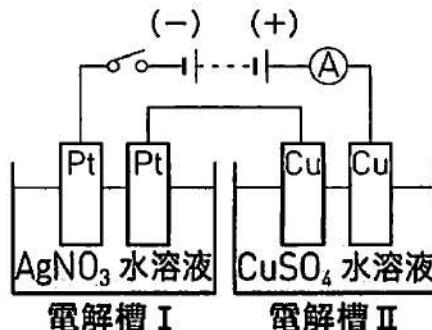
THEME /

12

直列の電気分解

例題 23 銅電極を用いた電気分解

右のような電解装置がある。電解槽Ⅰの電極および電解液には白金および 0.10 mol/L の硝酸銀水溶液 500 mL を用いた。また、電解槽Ⅱの電極および電解液には銅および 0.10 mol/L の硫酸銅(II)水溶液 500 mL を用いた。電流効率 100% 、気体 1 mol あたりの体積は 22.4 L (標準状態)、ファラデー定数を $9.65 \times 10^4\text{ C/mol}$ として、次の各問いに答えよ。ただし、原子量は Cu = 63.5, Ag = 108 とする。



- 問 1 965 クーロンの電気量を通電すると、各電極で析出する金属は銀、銅合わせて何 g か。有効数字 2 術で答えよ。
- 問 2 965 クーロンの電気量を通電したとき、電極で発生する気体をすべて集めると、標準状態で何 mL になるか。整数値で答えよ。
- 問 3 965 クーロンの電気量を通電したとき、電解槽Ⅱ中の硫酸銅(II)水溶液の通電後の濃度は何 mol/L か。有効数字 2 術で答えよ。

東海大(理・工)



さて、今度は直列につないだ 2 つの電解槽についてです。情報量は多くなりますが、解法の手順に変わりはありません。

生徒 「1 つの電解槽について考えたときはとても簡単でした。というのも、陽極を流れる電子の物質量(mol)も陰極を流れる電子の物質量(mol)もまったく同じでしたから」

先生 「2 つまたはそれ以上の電解槽が直列につながっているときについても、考え方は、簡単でいいんだよ。電子の通り道を考えてごらん。決して分岐したりしない、1 本道だろう。だから、どの電極でも、流れる電子の物質量(mol)はまったく同じなんだよ」



STEP 1 情報の整理

① 『まず、電極反応を明らかにしよう』

電解槽 I : 陽極では、電極は白金で電解液中にハロゲン化物イオンがないので、酸素 O_2 が発生する。陰極では、電解液中に重金属のイオン Ag^+ があるので、重金属の単体 Ag が析出する。

電解槽 II : 陽極では、電極は銅 Cu であるので、銅電極 Cu 自身が溶解する。陰極では、電解液中に重金属のイオン Cu^{2+} があるので、重金属の単体 Cu が析出する。

電解槽 I	陽極	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$
	陰極	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$
電解槽 II	陽極	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
	陰極	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

② 『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

一直列に接続された電解槽なので、どの陽極も陰極も同物質量である。

$$\text{流れた電子 } e^- \text{ の物質量} = \frac{965(C)}{9.65 \times 10^4(C/mol)} = 1.00 \times 10^{-2}(mol)$$

③ 『さらに、問われている物質の量を記号化しよう』

電解槽 I	陽極	発生する O_2 の体積 : $x(L)$
	陰極	析出する Ag の質量 : $y(g)$
電解槽 II	陰極	析出する Cu の質量 : $z(g)$

STEP 2 式への代入

① 上述の情報をもとに、比例式を立てる。

電解槽 I	陽極	$\frac{O_2}{4e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} \rightarrow \frac{22.4 \text{ L}}{4 \text{ mol}} = \frac{x(L)}{1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}}$	比例式 I
	陰極	$\frac{Ag}{e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \rightarrow \frac{108 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = \frac{y(g)}{1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}}$	比例式 II
電解槽 II	陰極	$\frac{Cu}{2e^-} = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \rightarrow \frac{63.5 \text{ g}}{2 \text{ mol}} = \frac{z(g)}{1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}}$	比例式 III

よって、比例式Ⅰ～Ⅲより、

$$x = 5.60 \times 10^{-2} (\text{L}), y = 1.080 (\text{g}), z = 0.317 (\text{g}) \text{ が求められる。}$$

② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

生徒 「問1では、析出する金属の合計を求めていました。金属の合計の質量は $1.080 + 0.317 = 1.397 (\text{g})$ ですね。問2では、発生する気体の合計を求めていますが、電解槽Ⅰの陽極でしか気体は発生しないので、 $5.60 \times 10^{-2} \times 10^3 = 56.0 (\text{mL})$ となりますね」

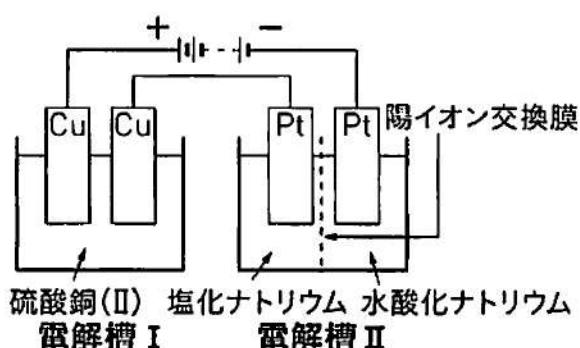
先生 「さて問3だけど、電解槽Ⅱの各電極反応を注意深く眺めてみると気が付くように、電解液内では何の変化も起きていない。だって、陰極で Cu^{2+} が消費される一方で、陽極で同物質量の Cu^{2+} が生成するわけだからね。だから電解の前後で濃度は不变、すなわち、 0.10 mol/L だ」

【解答】問1 1.4 g 問2 56 mL 問3 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

例題24 銅の電解精錬とイオン交換膜法

電気分解に関する次の文章を読み、以下の問い合わせに答えよ。必要ならば、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 、アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ とせよ。計算の結果は小数点以下第2位を四捨五入し、また発生した気体は溶液に溶けず、溶液の体積は変化しないものとする。電解槽Ⅰでは気体は発生しないものとする。ただし原子量は $\text{Cu} = 63.5$ とする。

右図のように電解槽を2つ直列につないで電気分解を行った。電解槽Ⅰには硫酸銅(II)の水溶液が、電解槽Ⅱには陽イオン交換膜をはさんで陽極側には 1 mol/L の塩化ナトリウム水溶液が 1 L 、陰極側には 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液が 1 L 入っている。電解槽Ⅰの電極は銅製、電解槽Ⅱの電極は白金製である。ある一定の電流で1時間電解したところ、電解槽Ⅰの陰極側では銅イオンが還元され、陰極の質量が 6.35 g 増加した。



問1 通電した電流は何 A か。

問2 電解槽Ⅱの陽極側の塩化ナトリウムの濃度は何 mol/L となったか。

また、陰極側の水酸化ナトリウムの濃度は何 mol/L となったか。



電解槽Ⅰは銅の電解精錬の原理と同一内容の電気分解で、電解槽Ⅱは水酸化ナトリウムの工業的製法(イオン交換膜法)の原理と同一内容の電気分解です。計算ができるだけではなくて、化学工業における電気分解の利用についても、十分に理解しておきましょう。

先生 「合成高分子化合物のところで学習する“陽イオン交換樹脂”とは、陽イオンを水素イオンに交換する能力をもった樹脂のことだけれど、この問題文中に登場する“陽イオン交換膜”は、それを土台にしているものの、陽イオンを交換する機能をもたされているのではなくて、陽イオンだけを選択的に通過させる(陰イオンは通過させない)機能をもつ膜のことなんだ」

生徒 「つまり、電解槽Ⅱの陽極側($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$)で Cl^- が電気分解によって減少すると、相対的に過剰になった Na^+ は、陽イオン交換膜を通過して陰極側に移動するということですね」

先生 「一方で、電解槽Ⅱの陰極側($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$)で生成した OH^- は、陽イオン交換膜を通過できず陰極側にとどまる」

生徒 「そして、その結果、陽極側では NaCl が減少し、陰極側では NaOH が生成することになるわけですね」

STEP 1 情報の整理

④ 『まず、電極反応を明らかにしよう』

電解槽Ⅰ：陽極では、電極は銅 Cu であるので、銅電極 Cu 自身が溶解する。

陰極では、電解液中に重金属のイオン Cu^{2+} があるので、重金属の単体 Cu が析出する。

電解槽Ⅱ：陽極では、電極は白金で電解液中にハロゲン化物イオンである塩化物イオンがあるので、塩素 Cl_2 が発生する。陰極では、電解液中に重金属のイオンがないので、水素 H_2 が発生する。

電解槽 I	陽極	$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
	陰極	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$
電解槽 II	陽極	$2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
	陰極	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

② 『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

一直列に接続された電解槽なので、どの陽極も陰極も同物質量

流れた電子 e^- の物質量は不明なので、 $x(\text{mol})$ とおく。

③ 『さらに、与えられている物質の量を明らかにし、問われている物質の量を記号化しよう』

電解槽 I	陰極	析出した Cu の質量 : 6.35 g
電解槽 II	陽極	減少した Cl^- の物質量 : $a(\text{mol})$
	陰極	生成した OH^- の物質量 : $b(\text{mol})$

STEP 2 式への代入

① 上述の情報をもとに、比例式を立てる。

電解槽 I	陰極	$\frac{\text{Cu}}{2\text{e}^-} = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \longrightarrow \frac{63.5 \text{ g}}{2 \text{ mol}} = \frac{6.35 \text{ g}}{x(\text{mol})}$
電解槽 II	陽極	$\frac{2\text{Cl}^-}{2\text{e}^-} = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = \frac{a(\text{mol})}{x(\text{mol})}$
	陰極	$\frac{2\text{OH}^-}{2\text{e}^-} = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = \frac{b(\text{mol})}{x(\text{mol})}$

よって、比例式 I ~ III より、

$$x = a = b = 0.20(\text{mol})$$

が求められる。

② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

流れた電流を i (アンペア)とおくと、

$$\begin{aligned} \text{流れた電気量(C)} &= i(\text{アンペア}) \times \{1 \times 60 \times 60(\text{秒})\} \\ &= 9.65 \times 10^4 (\text{C/mol}) \times 0.20(\text{mol}) \quad \text{より}, \end{aligned}$$

$$i = 5.36(\text{アンペア})$$

電気分解後の陽極側の塩化ナトリウム水溶液の濃度は、塩化物イオンが 0.20 mol 減少し、同物質量のナトリウムイオンが陰極側に移動したので、

$$1 - 0.20 = 0.80(\text{mol/L})$$

であり、電気分解後の陰極側の水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、水酸化物イオンが 0.20 mol 増加し、同物質量のナトリウムイオンが陽極側から移動してきたので、

$$0.1 + 0.20 = 0.30(\text{mol/L})$$

となる。

【解答】問1 5.4 A

問2 陽極側： 0.8 mol/L 、陰極側： 0.3 mol/L

13

並列の電気分解

例題 29 並列の電気分解

2種類の電解槽(IとII)がある。Iは硝酸銀水溶液に2枚の銀板を浸したもの、IIは硫酸銅(II)水溶液に2枚の白金板を浸したものであり、これらを並列につないだ。2アンペア(A)の電流を10分間通じたら、電解槽Iの陰極の質量は0.477g増加した。下記の各問いに答えよ。答は3桁目を四捨五入して有効数字2桁として答えよ。

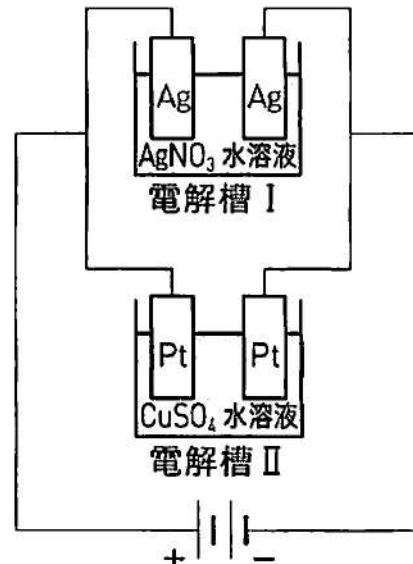
ファラデー定数を $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

原子量は次の値を用いよ。

$$\text{Cu}=63.5, \text{Ag}=108$$

問1 Iの電解槽を流れた電流は何Aか。

問2 IIの陽極から発生した気体の物質量は何molか。 上智大(理工)



さて、直列の電気分解の次は、並列の電気分解です。直列の場合とは異なり、並列の場合には、それぞれの電解槽を流れる電気量が異なることに注意しましょう。

生徒 「並列の電気分解の場合には、電解槽ごとに流れる電気量(または、流れる電子の物質量)が異なるんですね」

先生 「とはいっても、それぞれの電解槽を流れる電気量(または、流れる電子の物質量)の和=全体を流れる電気量(または、流れる電子の物質量)だからね、そう難しくなるわけじゃないよ」

STEP 1 情報の整理

① 『まず、電極反応を明らかにしよう』

電解槽 I : 陽極では、電極は銀 Ag であるので、銀電極 Ag 自身が溶解する。

陰極では、電解液中に重金属のイオン Ag^+ があるので、重金属の単体 Ag が析出する。

電解槽 II : 陽極では、電極は白金で電解液中にハロゲン化物イオンがないので、酸素 O_2 が発生する。陰極では、電解液中に重金属のイオン Cu^{2+} があるので、重金属の単体 Cu が析出する。

電解槽 I	陽極	$\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$
	陰極	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$
電解槽 II	陽極	$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
	陰極	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$

② 『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

並列に接続された電解槽なので、電解槽ごとに考える。

全体	流れた電子 e^- の物質量 = $\frac{2 \times 10 \times 60}{9.65 \times 10^4} = 1.24 \times 10^{-2} (\text{mol})$
電解槽 I	流れた電子 e^- の物質量は不明なので、 $x (\text{mol})$ とおく。
電解槽 II	流れた電子 e^- の物質量 = $1.24 \times 10^{-2} - x (\text{mol})$

③ 『さらに、与えられている物質の量を明らかにし、問われている物質の量を記号化しよう』

電解槽 I	陰極	析出した Ag の質量 : 0.477 g
電解槽 II	陽極	発生した O_2 の物質量 : $a (\text{mol})$

STEP 2 式への代入

④ 上述の情報をもとに、比例式を立てる。

電解槽 I	陰極	$\frac{\text{Ag}}{\text{e}^-} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \longrightarrow \frac{108 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = \frac{0.477 \text{ g}}{x (\text{mol})}$ 比例式 I
電解槽 II	陽極	$\frac{\text{O}_2}{4\text{e}^-} = \frac{1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} = \frac{a (\text{mol})}{1.24 \times 10^{-2} - x (\text{mol})}$ 比例式 II

よって、まず比例式 I より x が、次に比例式 II より a が、

$$x = 4.41 \times 10^{-3} (\text{mol}), a = 1.99 \times 10^{-3} (\text{mol}) \quad \text{と求められる。}$$

㉔ 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

流れた電流を i (アンペア)とおくと、

$$\begin{aligned}\text{流れた電気量(C)} &= i \times 10(\text{分}) \times 60(\text{秒/分}) \\ &= 9.65 \times 10^4 (\text{C/mol}) \times 4.41 \times 10^{-3} (\text{mol}) \quad \text{より,}\end{aligned}$$

$$i = 0.709 \text{ (アンペア)}$$

【解答】問1 $7.1 \times 10^{-1} \text{ A}$ 問2 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

\THEME /

14

溶融塩の電気分解

例題 26 ナトリウムの溶融塩電解

次の文章を読み、以下の問い合わせに答えよ。必要があれば、次の値を用いよ。

ナトリウムの原子量：23、ファラデー定数： $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

ナトリウム冷却型原子炉では、炉心を通る冷却管の中に液体金属ナトリウムを循環させる。炉心を通って高温になった液体金属ナトリウムの熱を利用して、別の冷却管中の水を水蒸気に変えて発電する。

液体金属ナトリウムは、沸点が炉心の温度より高い、冷却管の鉄を腐食しない、熱伝導度が水に比べて約100倍高いなど、炉心の熱を取り出す物質として優れている。金属ナトリウムに限らず金属の熱伝導性は高いが、それは金属には自由電子が存在するためである。

金属ナトリウムの製造には、塩化ナトリウムと塩化カルシウムの溶融混合物中に黒鉛製の陽極と鋼製の陰極を入れ、直流電流を通じる方法(溶融塩電解)が使われる。

問 陽極と陰極間に 50 A の直流電流を通じて電気分解するとき、11.5 g

のナトリウムの単体を得るには何秒通電しなければならないか。有効数字2桁で答えよ。ただし、通じた電気はナトリウムイオンの還元にすべて使われたとする。

山口大



この問題は、塩化ナトリウムの電気分解が題材となっています。でも、十分に注意して下さい。塩化ナトリウムの水溶液ではなくて、塩化ナトリウムの溶融液を電気分解しているのです。このような電気分解を溶融塩電解(融解塩電解)といいます。もちろん、前出の“電解質水溶液の電気分解”的知識はここでは通用しません。

話は変わりますが、この問題、ナトリウム冷却型原子炉のおおまかな発電原理を知るのに、ちょうど良いテキストになっていますね。こんなところからでも、少しづつ、種々の知識を増やしたいものです。

生徒 「塩化ナトリウム水溶液の電気分解なら、その陰極では水素が発生しますよね。けれど、塩化ナトリウムの溶融液($\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$)中には水分子や水素イオンは存在しないので、塩化ナトリウムの溶融塩電解では、その陰極で水素が発生するはずはありません。何が起こるのでしょう」

 先生 「電気分解の陰極では、還元反応が起こる。言い換えれば、電気分解の陰極では陽イオンが還元される。だから、どんな陽イオンが存在し、どのように還元されるかを考えてみればいいんだよ。この問題では、塩化ナトリウムと塩化カルシウムの溶融混合物が用いられているから、溶融液中に存在する陽イオンはナトリウムイオン Na^+ とカルシウムイオン Ca^{2+} の2つだ。ナトリウム Na とカルシウム Ca では、Naの方がイオン化傾向が小さく、極めて単純に考えることにすれば、ナトリウムイオン Na^+ とカルシウムイオン Ca^{2+} では、 Na^+ の方が還元されやすく、単体になりやすい」

生徒 「つまり、 $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$ が起こるわけですね」

注 カルシウムイオン Ca^{2+} も還元されるであろうが、仮にカルシウムの単体 Ca が生成しても、次の反応で Ca^{2+} に戻ると考えられる。

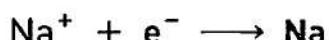


STEP 1 情報の整理

① 『まず、電極反応を明らかにしよう』

上述の会話にある通り、陰極で、ナトリウムの単体が析出する。

陰極



② 『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

一単独の電解槽なので、陽極も陰極も同物質量

流れた電子 e^- の物質量は不明なので、 $x(\text{mol})$ とおく。

③ 『さらに、与えられている物質の量を明らかにしよう』

陰極

析出した Na の質量 : 11.5 g

STEP 2 式への代入

④ 上述の情報をもとに、比例式を立てる。

陰極

$$\frac{\text{Na}}{\text{e}^-} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \rightarrow \frac{23 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = \frac{11.5 \text{ g}}{x(\text{mol})}$$

比例式 I

よって、比例式 I より、

$x = 0.500(\text{mol})$ が求められる。

④ 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

電流が流れた時間を t (秒)とおくと、

$$\begin{aligned} \text{流れた電気量}(C) &= 50(\text{A}) \times t(\text{秒}) \\ &= 9.65 \times 10^4 (\text{C/mol}) \times 0.500(\text{mol}) \quad \text{より}, \end{aligned}$$

$$t = 9.65 \times 10^2 (\text{秒})$$

【解答】 9.7×10^2 秒

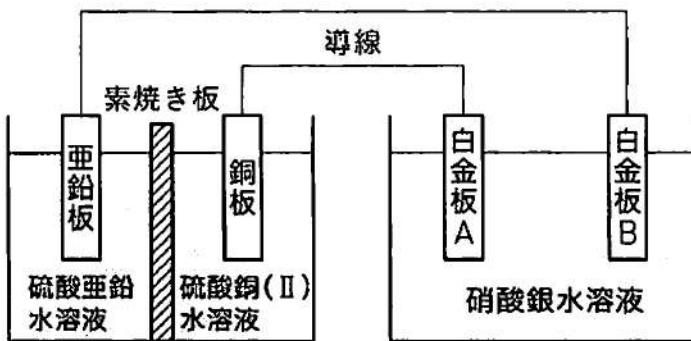
THEME /

15

電池と電気分解

例題27 ダニエル電池と電気分解

図のようなダニエル電池を電源とする電解装置を用いて硝酸銀水溶液を電気分解したところ、白金板Bに0.54 gの銀が析出した。



問1 流れた電気量は何 C か。有効数字2桁で答えよ。ただし、ファラデー定数を 9.65×10^4 C/mol、原子量は、Cu=63.5、Ag=108とする。

問2 銅板の質量は実験開始前に比べてどのように変化するか。

- (1) 増加するか減少するかを示せ。
- (2) 変化量(g)を有効数字2桁で答えよ。

千葉大



一見しただけでは、2つの電解槽が直列につながれているように見えます。でもよく見てみると、2つの槽の他には何も、つまり電源がありません。では電源はどこに？ そうですね、向かって左側がダニエル電池なんですね。そして、右側が電解槽です。

生徒 「この問題には、電池と電気分解槽が登場します。電池は、能動的(自発的)に酸化還元反応を起こして、電気エネルギーを供給する側ですね。電気分解槽は、電気エネルギーの供給を受け、受動的に酸化還元反応が引き起こされる側ですね」

先生 「“能動的(自発的)”にせよ“受動的”にせよ、起こる反応は酸化還元反応に違いはないから、今までの手順通り、各電極反応について、きちんと考えていくべきだね」

STEP 1 情報の整理

① 『まず、電極反応を明らかにしよう』

POINT ダニエル電池ではイオン化傾向がより大きい方の金属側(ここでは亜鉛側)が負極となり、イオン化傾向がより小さい方の金属側(ここでは銅側)が正極となる。反応は以下の通り。



ダニエル電池	正極	銅板	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$
	負極	亜鉛板	$\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

POINT 電池の正極(ここでは銅板)につながれた電極(ここでは白金板 A)が、電気分解の陽極となる。また、電池の負極(ここでは亜鉛板)につながれた電極(ここでは白金板 B)が、電気分解の陰極となる。

電解槽：陽極では、電極は白金で電解液中にハロゲン化物イオンがないので、酸素 O_2 が発生する。陰極では、電解液中に重金属のイオン Ag^+ があるので、重金属の単体 Ag が析出する。

電解槽	陽極	白金板 A	$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
	陰極	白金板 B	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$

② 『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

どの極(電池の正極と負極、電解槽の陽極と陰極)も同物質量

流れた電子 e^- の物質量は不明なので、 $x(\text{mol})$ とおく。

③ 『さらに、与えられている物質の量を明らかにし、問われている物質の量を記号化しよう』

ダニエル電池	正極	銅板	析出した Cu の質量 : $a(\text{g})$
電解槽	陰極	白金板 B	析出した Ag の質量 : 0.54 g

STEP 2 式への代入

① 上述の情報をもとに、比例式を立てる。

ダニエル電池	正極	銅板	$\frac{\text{Cu}}{2\text{e}^-} = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \rightarrow \frac{63.5 \text{ g}}{2 \text{ mol}} = \frac{a(\text{g})}{x(\text{mol})}$
電解槽	陰極	白金板 B	$\frac{\text{Ag}}{\text{e}^-} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \rightarrow \frac{108 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = \frac{0.54 \text{ g}}{x(\text{mol})}$

よって、まず比例式Ⅱより x が、次に比例式Ⅰより a が、

$$x = 5.00 \times 10^{-3} (\text{mol}), a = 0.158 (\text{g}) \quad \text{と求められる。}$$

② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

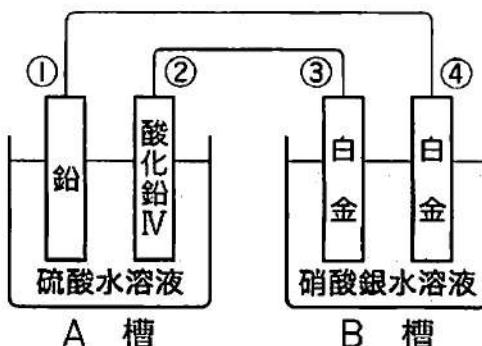
$$\text{流れた電気量} = 9.65 \times 10^4 (\text{C/mol}) \times 5.00 \times 10^{-3} (\text{mol}) = 482 (\text{C})$$

【解答】問1 $4.8 \times 10^2 \text{ C}$, 問2 (1)増加する, (2) $1.6 \times 10^{-1} \text{ g}$

例題 2 鉛蓄電池と電気分解

右の図に示すように、硫酸水溶液を入れた A 槽と硝酸銀水溶液を入れた B 槽に、電極①～④を浸し、導線で結んだ。次の問いに答えよ。

ただし、各元素の原子量は、H=1, C=12, N=14, O=16, S=32, Ag=108, Pb=207 とする。



問 B 槽から発生した気体を捕集したところ、その体積は標準状態において 1.12 L であった。A 槽の硫酸水溶液の初めの質量パーセント濃度が 31% 、質量が 700 g であったとき、反応後の硫酸水溶液の質量パーセント濃度は何%か。整数で解答せよ。ただし、 1 mol の気体の体積は 22.4 L (標準状態) とする。

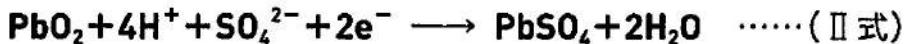
東京工大



さて、よく見てみましょう。今度は、A 槽が鉛蓄電池、B 槽が電気分解槽になっていますね。鉛蓄電池に関する知識は十分ですか。

生徒 「鉛蓄電池の負極では、 $Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$ ……(Ⅰ式)という反応が起こります。つまり、放電によって、極板の質量が増大します。具体的には、2 mol の電子が流れると、増大量は 96 g ("SO₄"相当分)ですね」

先生 「鉛蓄電池の正極では、



という反応が起こる。つまり放電によって、負極と同様に、極板の質量が増大する。具体的には、2 mol の電子が流れると 1 mol の PbO₂ が 1 mol の PbSO₄ に変化するから、増大量は 64 g ("SO₂"相当分)だ」

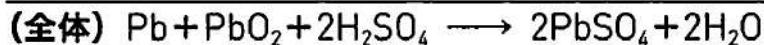
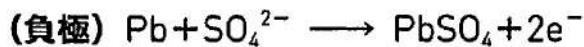
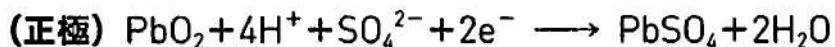
生徒 「ええと、両方の極板で質量が増大するとなれば、他のどこかで質量が減少しているはずですよね。どこだろう」

先生 「鉛蓄電池全体の反応を考えてみるといいよ。(Ⅰ式)と(Ⅱ式)とを辺々加えると、 $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{2e^-} 2PbSO_4 + 2H_2O$ という反応式が得られる。Pb, PbO₂ から PbSO₄ へは放電による電極の変化を示している。H₂SO₄ から H₂O へは、放電による溶液内の変化を示している。つまり、溶液内では 2 mol の電子が流れると、2 mol の H₂SO₄ (=196 g) が減少し、同時に 2 mol の H₂O (=36 g) が増加する。言い換えれば、電解液内では 2 mol の電子が流れると、差し引き、質量は 160 g 減少するんだ」

STEP 1 情報の整理

① 『まず、電極反応を明らかにしよう』

POINT 鉛蓄電池では還元剤である金属単体 Pb(鉛)が負極となり、酸化剤である金属酸化物 PbO₂(酸化鉛(IV))が正極となる。また、その反応式は以下の通り。



鉛蓄電池	正極	酸化鉛(IV)板	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$
	負極	鉛板	$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$
	全体		$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{2e^-} 2PbSO_4 + 2H_2O$

POINT 電池の正極(ここでは電極②)につながれた電極(ここでは電極③)が、電気分解の陽極となる。また、電池の負極(ここでは電極①)につながれた電極(ここでは電極④)が、電気分解の陰極となる。

電解槽：陽極では、電極は白金で電解液中にハロゲン化物イオンがないので、酸素 O_2 が発生する。陰極では、電解液中に重金属のイオン Ag^+ があるので、重金属の単体 Ag が析出する。

電解槽	陽極	電極③	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$
	陰極	電極④	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

②『次に、流れた電子の物質量を明らかにしよう』

一どの極(電池の正極と負極、電解槽の陽極と陰極)も同物質量

流れた電子 e^- の物質量は不明なので、 $x(mol)$ とおく。

③『さらに、与えられている物質の量を明らかにし、問われている物質の量を記号化しよう』

鉛蓄電池	全体	減少した硫酸 H_2SO_4 の質量 : $a(g)$	
		増加した水 H_2O の質量	: $b(g)$
電解槽	陽極	電極③	発生した酸素の体積 : 1.12 L

STEP 2 式への代入

① 上述の情報をもとに、比例式を立てる。

鉛蓄電池 (A 棚)	全体 (電解液)	$\frac{2\text{H}_2\text{SO}_4}{2\text{e}^-} = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \rightarrow \frac{196 \text{ g}}{2 \text{ mol}} = \frac{a(\text{g})}{x(\text{mol})}$	
		$\frac{2\text{H}_2\text{O}}{2\text{e}^-} = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \rightarrow \frac{36 \text{ g}}{2 \text{ mol}} = \frac{b(\text{g})}{x(\text{mol})}$	
B 棚	陽極	電極③	$\frac{\text{O}_2}{4\text{e}^-} = \frac{1 \text{ mol}}{4 \text{ mol}} \rightarrow \frac{22.4 \text{ L}}{4 \text{ mol}} = \frac{1.12 \text{ L}}{x(\text{mol})}$

よって、比例式Ⅰ～Ⅲより、

$$x=0.200(\text{mol}), a=19.6(\text{g}), b=3.6(\text{g})$$

が求められる。

② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

$$\text{求める硫酸の質量\%} = \frac{\text{最初の溶質の質量} - \text{溶質の変化量}}{\text{最初の溶液の質量} - \text{溶液の変化量}} \times 100$$

$$= \frac{700 \times \frac{31}{100} - 19.6}{700 - 19.6 + 3.6} \times 100$$

$$= 28.8(\%)$$

【解答】 29%