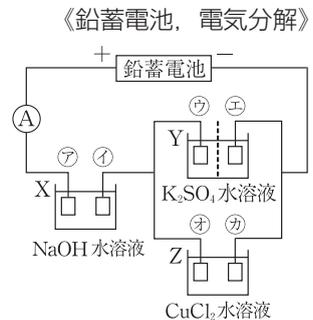


## 2 問題

右図のように、電解槽 X, Y, Z にそれぞれ水酸化ナトリウム水溶液、硫酸カリウム水溶液、塩化銅(II)水溶液が入っており、極板①には亜鉛板が、②, ③には炭素棒が、その他の極板には白金板が用いられ、電解槽 Y の極板④と⑤は素焼き板で仕切られている。いま、鉛蓄電池を用いて  $9.65 \times 10^3$  秒間電気分解を行った。このとき、電流計はつねに  $0.100 \text{ A}$  を示していた。これについて、問 1～問 3 に答えよ。ただし、各極では 1 種類の反応のみが起こったものとする。なお、この回路では、(電流計 A) に流れる電気量 = (電解槽 X に流れる電気量) = (電解槽 Y に流れる電気量) + (電解槽 Z に流れる電気量) の関係が成り立つ。また、ファラデー定数は  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 、 $0^\circ\text{C}$ 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  における気体のモル体積は  $22.4 \text{ L/mol}$ 、原子量は  $\text{H} = 1.0$ 、 $\text{O} = 16.0$ 、 $\text{Na} = 23.0$ 、 $\text{S} = 32.1$ 、 $\text{Cl} = 35.5$ 、 $\text{K} = 39.1$ 、 $\text{Cu} = 63.5$ 、 $\text{Pb} = 207.2$  とし、答の数値は有効数字 3 桁で答えよ。(25点)



こう考える！

$$\text{電解槽 X に流れた電子の物質量} ; \frac{0.100 \times 9.65 \times 10^3}{9.65 \times 10^4} \text{ [mol]}$$

問 1 電気分解前に比べて、鉛蓄電池の正極および負極の質量はそれぞれ何 g 増加したか。(8点)

こう考える！

鉛蓄電池の正極および負極での反応を考えると、2 mol の電子が流れるとき

正極； $\text{PbSO}_4 - \text{PbO}_2 = \text{SO}_2$  (64.1 g) 分の質量増加

負極； $\text{PbSO}_4 - \text{Pb} = \text{SO}_4$  (96.1 g) 分の質量増加

問 2 極板⑦～④で起こった変化を、電子  $e^-$  を含むイオン反応式でそれぞれ示せ。(6点)

こう考える！

鉛蓄電池の正極につながっている極板は陽極、負極につながっている極板は陰極。この回路における電子の移動方向を考えて、それぞれの電極で酸化反応、還元反応のいずれが起こるかを考える。

問 3 電解槽 Y 全体、および電解槽 Z 全体でそれぞれ発生した気体の体積は、 $0^\circ\text{C}$ 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  でそれぞれ  $y$ 、 $z$  [mL] であった。これについて、(1)、(2)に答えよ。

(1)  $y+z$  の値を求めよ。(5点)

こう考える！

問 2 のイオン反応式の係数から、各極で電子 1 mol 当たり気体が何 mol 発生するかを求める。

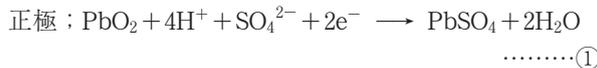
(2) 電解槽 Y, および電解槽 Z のそれぞれについて, 析出した金属の質量 [g] を,  $z$  を用いて表せ(析出しない電解槽があれば, その電解槽については「析出しない」と答えればよい)。ただし, 極板の溶解量は考慮に入れなくてもよい。(6点)

**こう考える!**

問 2 のイオン反応式の係数から, 極板に析出した金属の物質量を求める。

**解答**

問 1 鉛蓄電池の正極および負極のイオン反応式は



また, 電解槽 X を流れる電子の物質量は

$$\frac{0.100 \times 9.65 \times 10^3}{9.65 \times 10^4} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

よって, ①式, ②式より, 正極の質量増加を  $a$  [g], 負極の質量増加を  $b$  [g] とすると, 次式が成り立つ。

$$2 : 64.1 = 1.00 \times 10^{-2} : a \quad \therefore a = 0.3205 \text{ [g]}$$

$$2 : 96.1 = 1.00 \times 10^{-2} : b \quad \therefore b = 0.4805 \text{ [g]}$$

**答** 正極; 0.321 g, 負極; 0.481 g

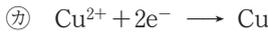
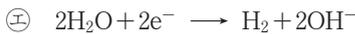
**答案作成のポイント**

◀ ①式, ②式を正確に書き出す。

◀ ①式, ②式の係数と,  $\text{PbSO}_4$  と  $\text{PbO}_2$  および  $\text{Pb}$  の質量の差に着目する。

◀ 電気分解における各極の反応は, 電極や電解液によって異なるが, その違いを押さえる。

問 2 ㉗  $4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$



問 3 (1) 電解槽 Y に流れた電子を  $c$  [mol] とおくと, 電解槽 Z に流れた電子は  $(1.00 \times 10^{-2} - c)$  [mol] となる。

電解槽 Y では, 極板㉚のみで気体が発生しているから, 次式が成り立つ。

$$\text{e}^- : \text{H}_2 = c : \frac{y \times 10^{-3}}{22.4} = 2 : 1$$

$$\therefore 1.12 \times 10^4 c = y \quad \dots\dots\dots \text{③}$$

電解槽 Z では, 極板㉜のみで気体が発生しているから, 次式が成り立つ。

$$\text{Cl}_2 : \text{e}^- = \frac{z \times 10^{-3}}{22.4} : (1.00 \times 10^{-2} - c) = 1 : 2$$

$$\therefore 1.12 \times 10^4 c = 1.12 \times 10^2 - z \quad \dots\dots\dots \textcircled{4}$$

③式, ④式より

$$y = 1.12 \times 10^2 - z$$

$$\therefore y + z = 1.12 \times 10^2$$

答  $1.12 \times 10^2$

(2) 電解槽 Y; 析出しない

電解槽 Z; 極板⑦では金属の析出はないが, ⑧では銅が析出している。⑦と⑧のイオン反応式より, 発生した  $\text{Cl}_2$  と析出した銅の物質量は等しく,  $\frac{z \times 10^{-3}}{22.4}$  [mol] である。よって, 求める質量は

$$\frac{z \times 10^{-3}}{22.4} \times 63.5 = 2.834 \times 10^{-3} z \text{ [g]}$$

答  $2.83 \times 10^{-3} z$  [g]

◀ 問2の⑦と⑧のイオン反応式の係数に着目する。

**解 説**

問2 鉛蓄電池の正極につながっている極板が陽極, 負極につながっている極板が陰極になる。よって, ⑦, ⑧, ⑨が陽極, ①, ②, ③が陰極である。

電気分解における各極の反応は, 電極や電解液によって異なる。以下に従えば, 極板⑦~⑨で起こる反応がわかる。

**陽極の反応**

**I** 極板が, イオン化傾向が銀以上の金属の場合  
→陽極の金属がイオン化する。

**II** 極板が, 炭素, 白金などの不活性物質の場合

(i) 水溶液中に  $\text{F}^-$  以外のハロゲン化物イオンが存在する場合

→  $\text{I}_2, \text{Br}_2, \text{Cl}_2$  の順に優先して生成。

(ii) (i)以外の場合

→酸素が発生。

**陰極の反応**

**I** 水溶液中に金属イオンが存在しないとき  
→水素が発生。

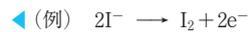
**II** 水溶液中に存在する金属イオンのうち, イオン化傾向の最も小さいものが

(i)  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$  の場合

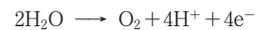
→水素が発生。

**補足**

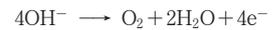
◀ 最も酸化されやすい物質が電子を失う。



◀ 酸性~中性溶液の場合

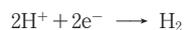


塩基性溶液の場合



◀ 最も還元されやすい物質が電子を受け取る。

◀ 酸性溶液の場合

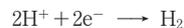


中性~塩基性溶液の場合



- (ii)  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  の場合  
→水素が発生。条件によっては金属が析出。
- (iii)  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  の場合  
→金属が析出。

◀ 酸性溶液の場合

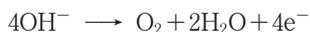


中性～塩基性溶液の場合



◀ (例)  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

- ⑦ 極板が白金で、水溶液中にはハロゲン化物イオンが含まれていないから、酸素が発生する。



- ⑧ 極板が白金で、水溶液中に含まれる金属イオンは  $\text{Na}^+$  であるから、水素が発生する。



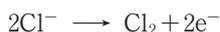
- ⑨ 極板が亜鉛であるから、極板がイオン化する。



- ⑩ 極板が白金で、水溶液中に含まれる金属イオンは  $\text{K}^+$  であるから、水素が発生する。



- ⑪ 極板が炭素で、水溶液中には  $\text{Cl}^-$  が含まれているので、これが酸化されて  $\text{Cl}_2$  の気体が発生する。

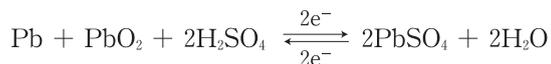


- ⑫ 極板が炭素で、水溶液中に含まれる金属イオンは  $\text{Cu}^{2+}$  であるから、これが還元されて析出する。



### プラスα

問1 鉛蓄電池は充電できる二次電池である。充電反応では、放電反応と逆向きの反応が起こる。鉛蓄電池の全体の反応式を1つの反応式で表すと、次式ようになる。



この反応式からわかるように、鉛蓄電池では放電により電子 2 mol が流れると、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol が消費され、 $\text{H}_2\text{O}$  2 mol が生成する。したがって、放電反応では、電解液である希硫酸の濃度は小さくなる。逆に充電反応では、電子 2 mol が流れると、 $\text{H}_2\text{O}$  2 mol が消費され、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol が生成するので、希硫酸の濃度は大きくなる。そこで、希硫酸の密度を測定することにより、放電または充電の程度を調べることができる。