

7章 イオン化傾向・電池

問題

■演習

【1】

解答

問1 2

問2 2

問3 2

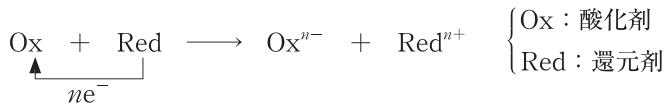
問4 2.05 V

問5 0

解説

問題を解く前に酸化還元について確認しよう。

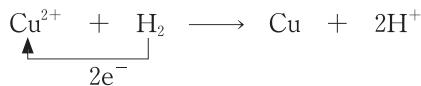
化合物が電子を失うことを酸化といい、電子を受け取ることを還元という。



上式では、Oxと表した方の化合物が n [個]の電子を受け取っており、すなわち還元されている。Redと表した方の化合物は n [個]の電子を失っており、すなわち酸化されている。

相手から電子を奪って酸化し、自身は還元されるOxと表した化合物群は酸化剤(oxidizing agent)とよばれる。一方、相手に電子を与え還元し、自身は酸化されるRedと表した化合物群は還元剤(reducing agent)とよばれる。酸化還元反応には酸化される側と還元される側が、必ず存在することにも注意しよう。

具体的な例をあげてさらに酸化還元反応を説明する。2価の銅イオンと水素を反応させたとする。すると、水素から銅イオンに電子が移動し、金属の銅と H^+ となることがある。この場合、水素が還元剤、銅が酸化剤になっている。

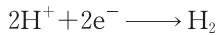


どの化合物が酸化剤・還元剤として反応するかは相手による。上記では、逆反応である H^+ と金属の銅との間での反応速度は速くはないであろう。しかし、たとえば、金属リチウムと H^+ を反応させたとすると、リチウムから H^+ にすみやかに電子が移り、リチウムイオンと水素が得られる。この場合、リチウムが還元剤、 H^+ が酸化剤になっている。

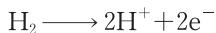


金属リチウムは1電子を放出すれば希ガス型の安定な電子配置となるので還元剤として機能しやすいと定性的には説明できる。しかし、いったいどのような化合物がどのような場合に酸化剤・還元剤として働くのであろうか。このことをしっかりととした数値的基準をもって、定量的に評価したいと考えるのはごく自然なことである。そのような定量的な酸化還元能の評価を行っているのが本問である。

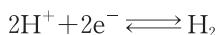
装置の簡単な説明をする。まず装置の左側の槽を見てみよう。 H_2 と H^+ (HCl が電離)が共存していることがわかるであろう。つまり水素が電子を受け取る側になる場合は



の反応が起こり、水素が電子を与える側になる場合には

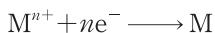


の反応が起こる。合わせて書けば



であり、電子を受け取る場合には右に、与える場合には左に反応が進む。

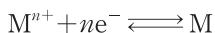
次に右側の槽を見てみよう。左側の槽は水素に固定しているが、右側は物質を変えている。ある金属を例にとりMと表現すると、Mと M^{n+} を共存させている。Mが電子を受け取る側になる場合には



の反応が起こり、Mが電子を与える側になる場合には



の反応が起こる。合わせて書けば



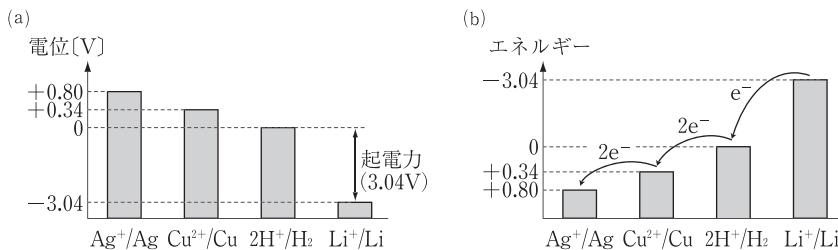
であり、電子を受け取る場合には右に、与える場合には左に反応が進む。

左側の槽と右側の槽は電位差計のついた導線および塩橋(電荷を円滑に移動させるものと考えればよい)でつながれており、酸化還元反応は導線を介した電子の受け渡しで達成される。酸化還元に伴う電子の流れる向きおよびその電位の高低で、酸化還元能が評価できる。

上記のことを表1の具体的な例を使ってみていく。左側の槽は水素および H^+ に固定されており、これが基準となる。右側の物質に金属の銅および Cu^{2+} を用いた場合、水素から Cu^{2+} へと電子の受け渡しが起こる($2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ の反応は左に、 $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ の反応は右に進む)。つまり左側の槽から右側の槽へと電子が流れ。このときの電位差計の値が+0.34Vになる。 $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ を基準(0V)と定めれば、この「+0.34V」が Cu/Cu^{2+} の酸化還元能の目安の値となる。同様に、仮に右側の槽に金属のリチウムおよび Li^+ を用いることができると考えた場合、今度は金属リチウムから H^+ へと電子の受け渡しが起こる。つまり右側の槽から左側の槽へと電子が流れ、このときの電位差計の値が-3.04Vになる。この「-3.04V」が Li/Li^+ の酸化還元能の目安である。

このことを図にしてまとめる。縦軸を電位として書けば図(a)のようになる。大雑把にいえばこの縦軸をエネルギーとして考えることができ、軸の方向を電位と反対にして考えるとよい(図(b))。図(b)の上にいくほど、エネルギーは高くなる。電子の流れもあわせて書いた。これは表1の電位の値がマイナス方向に大きくなればなるほど、電子を受け取るとき(右向きの反応)に必要なエネルギー、および放出するとき(左向きの反応)のエネルギーが大きくなるというこ

とである。つまり酸化還元反応における電子の移動はエネルギーを放出して高いところから低いところへと移る現象に他ならない。電子がエネルギーの高いところから低いところに移るというごく自然なルールが、そのまま酸化還元反応が起こるルールなのである。



問1 上述のように表1で水素より上側の物質は、水素と比較すると、電子をもった状態すなわち反応式の右辺の状態のエネルギーが高い。したがって、反応を左に進め電子を失う傾向にある。これとは逆に、水素より下側の物質は、水素と比較すると、電子を安定にもつことができる、すなわち反応式の右辺の状態が安定である。したがって、反応を右に進め電子を受け取る傾向にある。したがって正解は2。

問2 本文にあるように金属が電子を放出して(酸化されて)陽イオンになる性質を金属のイオン化傾向という。すなわち、表1で上にいくほど、この傾向は大きくなる(イオン化傾向は必ず覚えておこう)。

K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb $[\text{H}_2]$ Cu Hg Ag Pt Au

貸(そう)か な, ま あ あ て に す ん な ひ ど す ぎ(る) 借 金

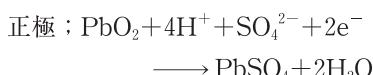
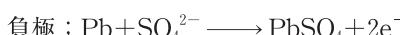
実際には、イオン化列から解答した方が確実ではあるが、問題をみると、アルカリ金属元素の次に陽イオンになりやすい元素を選べばよいのであるから、2族のMgとあたりはつくであろう。

問3 電池とは、酸化還元反応で電子が移動する際に放出されるエネルギーを、電気エネルギーの形で取り出す装置である。酸化還元反応の際に電子が放出するエネルギーすなわち電位の差を起電力とよぶ(つまり起電力は表1の電位の差に等しい)。電位の高い方から低い方の値を引くと起電力の値が得られる。

ダニエル電池は銅と亜鉛で作られた電池である。ダニエル電池の起電力、すなわち銅と亜鉛の酸化還元反応における電位差は1.10Vと与えられている。したがって亜鉛の電位を E_{Zn} [V]とすると

$$0.34 - E_{\text{Zn}} = 1.10 \quad \therefore E_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ [V]}$$

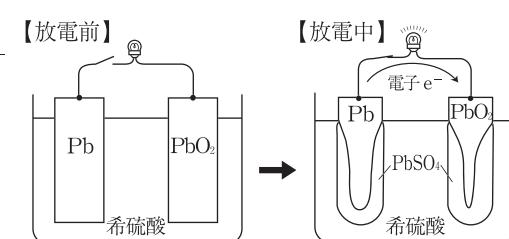
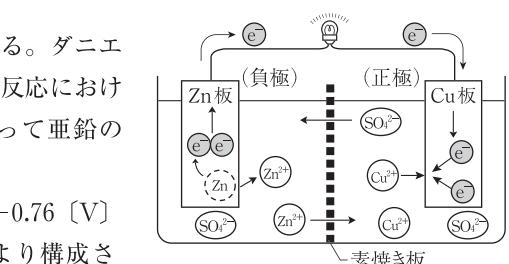
問4 鉛蓄電池は以下の半反応式の組合せにより構成されている。



したがって表1よりその起電力は

$$1.69 - (-0.36) = 2.05 \text{ [V]}$$

問5 電子を放出する側が負極である。したがって、最も電子を出しやすいLiを選べばよい。



【2】

解答

問1 ア；イオン化 イ；酸化 ウ；還元 エ；－ オ；+

問2 負極； $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

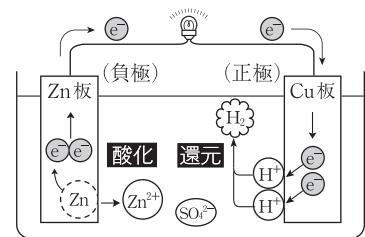
正極； $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

問3 1206 秒

問4 29.1%

解説

電池とは酸化還元反応で電子が移動する際に放出されるエネルギーを、電気エネルギーの形で取り出す装置である。初期のものに1800年にボルタが開発したボルタ電池がある。ボルタ電池は、右図のように希硫酸中に亜鉛板と銅板とを浸したものである。亜鉛の方が銅よりも電子を放出しやすいため、亜鉛が電子を放出する負極になり、銅が正極になる。



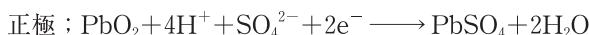
亜鉛は電子を放出後、 Zn^{2+} となって溶液中に溶け出す。電子の受け取り手は H^+ であり、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ の反応が起こり、水素となって系外に放出されていく。反応生成物が系外に放出されるため、電子を逆向きに流しても、元の状態に戻ることはない。

それでは、放電した際にも系中に残る不揮発性の物質をうまく選べば、放電後、逆向きに電子を流すことで、元の状態に戻せる電池を作れるだろうか？そのような充電可能な電池で代表的なものが本問の鉛蓄電池である。ちなみに、ボルタ電池のような充電できない電池を一次電池とよび、鉛蓄電池のような充電可能な電池を二次電池とよぶ。

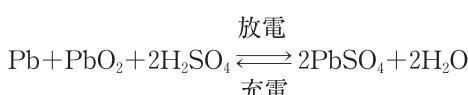
問1、問2 本文にあるように鉛蓄電池は自動車のバッテリーとしても用いられ、二次電池として代表的なものである。負極活物質に鉛、正極活物質に酸化鉛(IV)、電解質の水溶液に希硫酸を用いる(電池の構成； $(-) \text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 \text{aq} | \text{PbO}_2 (+)$)。放電時、負極では Pb が酸化されて Pb^{2+} になるが、ただちに液中の SO_4^{2-} と結合して不溶性の硫酸鉛(II) PbSO_4 となり極板に付着する。



正極では PbO_2 が電子を受け取って還元され、負極と同じ PbSO_4 となる。



長時間放電すると、本文に書いてあるように起電力はしだいに低下する。起電力を回復するため、電子を逆向きに流して、放電の際とは逆の反応を起こし、元の状態に戻す。放電(正反応)では負極は電子を出すわけであるから、充電の際には電子を流し込んでやればよい。つまり外部電源の一端子を負極につなげばよい。正極はその逆である。まとめると鉛蓄電池の全体の反応は以下のようになる。



問3 電流 [A] に、電流を流した時間 [秒] をかけると電気量 [C] になる。

$$Q[C] = i[A] \times t[\text{秒}]$$

電流を流す=電子を流すということであり、電子 1 mol のもつ電気量は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ と決まっている。これらのことから、充電の際に必要な電気量や電流を流す時間などの情報が得られる。

問2より、負極において 2 mol の電子が放出されたとき、鉛 Pb 1 mol が硫酸鉛(II) PbSO_4 1 mol へと変化するので、 SO_4 の式量分である 96 g 負極の質量が増加する。いま、負極の質量が 1200 mg 増加したのだから

$$\frac{1200 \times 10^{-3}}{96} \times 2 = 2.5 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

の電子が放出されたことになる。ファラデー定数が $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ と与えられているから、放電前の状態まで戻すのに必要な電気量 [C] は

$$9.65 \times 10^4 \times 2.5 \times 10^{-2} = 2412.5 [\text{C}]$$

である。これと $Q[C] = i[A] \times t[\text{秒}]$ の式より、2 A の電流を通電すべき時間 $t[\text{秒}]$ は

$$2 \times t = 2412.5$$

$$\therefore t = 1206.25 [\text{秒}]$$

問4 電気量から電子の物質量を考える。 $Q[C] = i[A] \times t[\text{秒}]$ の式より、 $1.00 \times (60 \times 80 + 25)$ [C] の電気量が放出されたことになる。これを電子の物質量におすと

$$\frac{1.00 \times (60 \times 80 + 25)}{9.65 \times 10^4} = 5.00 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

となる。問2の半反応式より、電子 2 mol につき硫酸 2 mol が消費され、水 2 mol が増えていくのがわかる。したがって、消費された硫酸 H_2SO_4 (分子量 98) は $98 \times 5.00 \times 10^{-2} = 4.9 \text{ g}$ であり、増加した水は $18 \times 5.00 \times 10^{-2} = 0.90 \text{ g}$ である。以上より放電終了時の希硫酸の質量パーセント濃度は

$$\frac{50.0 \times 1.26 \times 0.350 - 4.9}{50.0 \times 1.26 - 4.9 + 0.90} \times 100 = 29.06 [\%]$$

【3】

解答

問1 $(-) \text{H}_2 | \text{H}_3\text{PO}_4\text{aq} | \text{O}_2 (+)$

問2 図1の燃料電池が放電するときの全体の反応は $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ で表されることか

ら、消費された H_2 の物質量は生成した H_2O と等しく $\frac{1.00 \times 10^3}{18} \text{ mol}$ である。したがって、

求める体積は、理想気体の状態方程式より

$$\frac{\frac{1.00 \times 10^3}{18} \times 8.31 \times 10^3 \times 300}{1.013 \times 10^5} = 1.367 \times 10^3 \text{ [L]}$$

(答) $1.37 \times 10^3 \text{ L}$

問3 エタノール : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$

グルコース : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^-$

問4 ア ; -2 イ ; +4 ウ ; -3 エ ; -1

問5 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

問6 問3より、電子1mol分を取りだした場合に消費される量を質量に換算すると

$$\text{CH}_3\text{OH} ; 32 \times \frac{1}{6} = \frac{32}{6} \text{ [g]} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} ; 46 \times \frac{1}{12} = \frac{23}{6} \text{ [g]} \cdots \text{最小}$$

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 ; 180 \times \frac{1}{24} = \frac{45}{6} \text{ [g]}$$

となる。最小のエタノールの質量は $\frac{23}{6} = 3.83 \text{ [g]}$

(答) 燃料；エタノール，消費量；3.8 g

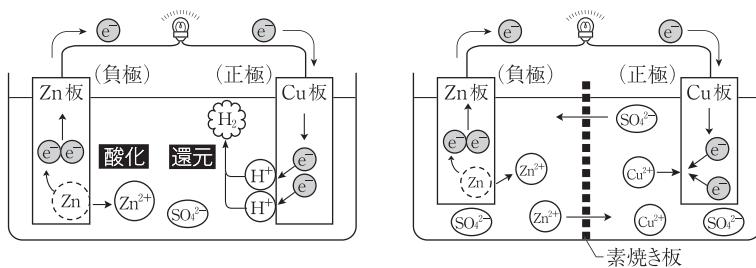
解説

ボルタ電池とダニエル電池について確認しておこう。

初期の電池であるボルタ電池は、放電すると正極である銅板まわりで $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ の反応が起こり、水素が発生する。発生した水素が銅板を覆うと、水素は電気を通しにくいため、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ の反応が妨げられる。これが一因となり、起電力が低下する。このように、一般に、電池の放電により極板に生じた物質によって起電力が低下する現象を電池の分極とよぶ。

ダニエル電池はボルタ電池を改良したもので、分極が起こりにくい構造となっている。電子の受け取り手を H^+ から Cu^{2+} (Cu 板まわりを CuSO_4 溶液で満たしている) にしている。正極である Cu 板まわりで起こる反応は $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ となっている。 Zn 板まわりに CuSO_4 があると導電線を介さず酸化還元反応が起こってしまうから、素焼き板で区切り、 Zn 板まわりは ZnSO_4 溶液で、 Cu 板まわりは CuSO_4 溶液で満たしてある。ここで、区切りがガラス板などではなく、細孔をもつ素焼き板であるのは重要である。負極では、 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ の反応が起こり、正極では、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ の反応が起こるため、負極まわりでは、 SO_4^{2-} が足りなくなり、正極まわりでは、 SO_4^{2-} が過剰になり、それ以上反応が進まなくなってしま

う。しかし、素焼き板には細かい穴（細孔）が空いておりイオンを通すことができる。これにより、 Zn^{2+} が正極側に SO_4^{2-} が負極側に移動することで電荷を中和し、反応が止まることを防いでいる。



本問の燃料電池は本文によると、原理がダニエル電池と本質的には変わらないが、反応物質（燃料）が外部から供給されて、反応生成物が外部に排出されるという点で異なる電池である。以下問題を見ていく。

問1 一般に電池式は左側に負極物質、中央に電解液、右側に正極物質を使って表すことが多い。したがって、図1の燃料電池の電池式は「解答」のようになる。

問3 有機化合物中の炭素が完全に酸化されると、問3のメタノールの例のように CO_2 となる。メタノールの例のように、すべての炭素が CO_2 となるように水を加え、余った水素は H^+ とし、その電荷分を補うように電子を右辺に加えればよい。

問4 共有結合している原子の酸化数は、共有電子対をすべて電気陰性度の大きい方の原子に割り当てたときにできるイオンの符号をつけた値数と定義される。

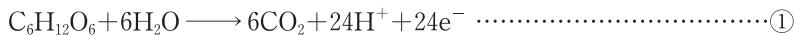
わかりにくければ次のように考えよう。共有結合を書いた際に、電気陰性度が同じ元素と結合を形成した場合は、酸化数は0。電気陰性度が異なる場合は結合1本につき、電気陰性度が大きい方の元素は電子を奪い-1、小さい方の元素は電子を奪われ+1だけ酸化数が変化する。

たとえばアでは、炭素より電気陰性度の小さい水素と3本共有結合を形成し、電気陰性度が大きい酸素と1本共有結合を形成している。したがって炭素は水素から3つ分電子を奪い、酸素から1つ電子を奪われる、合計で $-3+1=-2$ となる。

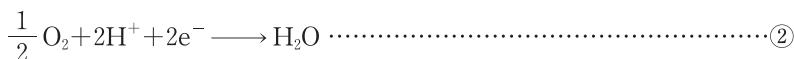
イでは、二重結合があることに注意しよう。電気陰性度が炭素より大きい酸素と4本共有結合があるので、4つ分電子が奪われ、炭素の酸化数は+4となる。以下、同じ考え方で酸化数が求められる。

酸化数が負であれば、まだその原子が電子をもっており、酸化される余地があるなどというように酸化還元反応が起こるかどうかの判断材料に使える。

問5 負極の反応は問3で考えた通り



となる。正極の酸素の反応は問題で与えられているとおり



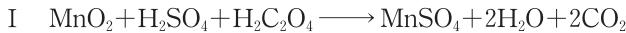
となる。電子の収支をそろえて、①式 + ②式 × 12 とすれば



となる。両辺から $6H_2O$ を引けば答となる。

[4]

解答



II 与えられた化学反応式、およびZnとともにMnO₂が完全に消費されるということから、はじめに入っていたMnO₂の物質量はZnの2倍である。Znの質量が10gであるので、MnO₂の質量は次のように求められる。

$$\frac{10}{65.4} \times 2 \times 86.9 = 26.5 \text{ [g]}$$

(答) 27g

Ⅲ この電池の負極の反応は $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ と表され、Ⅱより、Zn の物質量が $\frac{10}{65.4}$ mol

であるから、負極で生じる電子の物質量は $\frac{10}{65.4} \times 2$ [mol]。したがって得られる電気量は

$$\frac{10}{65.4} \times 2 \times 9.65 \times 10^4 = 2.95 \times 10^4 \text{ [C]}$$

(答) $3.0 \times 10^4 \text{C}$

$$\text{IV} \quad \text{稀盐酸} \quad \text{Zn} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$$

$$\text{水酸化ナトリウム水溶液} \quad \text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$$

V 塩化アンモニウムは水溶液中で緩衝作用を示し、電池内の反応で必要となる H^+ を供給する。

VI 高濃度で含まれている方が液漏れを起こしにくい。

理由；溶液中で亜鉛イオンとアンモニアは、次式のように反応する。

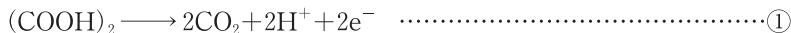


この平衡は、亜鉛イオンの濃度が高いほど右に偏るため、 $ZnCl_2$ が多く存在した方がアンモニアの発生による圧力上昇を防ぐことができる。

解説

電池の电解液をのり状に固めて、携帯に便利なように工夫した電池を乾電池という。日常生活で最もよく使われている乾電池はマンガン乾電池であり、本問はそのマンガン乾電池の構造に関する問題である。

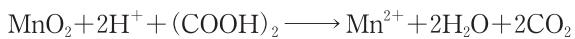
I 酸化マンガン(IV)とシュウ酸との反応である。シュウ酸は、アルデヒド基をもつギ酸とともに、還元性を示す代表的なカルボン酸のひとつであるので覚えておこう。シュウ酸は①式のように二酸化炭素に分解しながら電子を放出する。



Mnの方を見てみると、 MnO_2 において Mn は 4 値である。還元された場合 2 値か 0 値（金属単体）になることが考えられるが、溶液として取り出すと書いてあることから、2 値のイオンになると考えればよい。硫酸溶液中であるから H^+ を式に取り入れれば、②のような式が書ける。

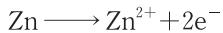


①式 + ②式で全体の反応が書ける。



最後に両辺に硫酸イオンを加えればよい。

II 本文に書いてある通り、マンガン乾電池の負極は亜鉛でできており、放電の際は



の半反応式で表される反応が起きる。電池の全体の反応式は問題で与えられているように下式になる。



ここで、「Znとともに MnO_2 が完全に消費される」ということから、はじめに入っていた MnO_2 の物質量は Zn の 2 倍であるということがわかる。Zn の質量は 10g と与えられており、また $\text{MnO}_2 = 86.9$ なので

$$\frac{10}{65.4} \times 2 \times 86.9 = 26.5 \text{ [g]}$$

となる。

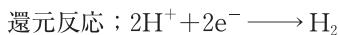
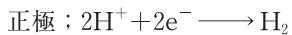
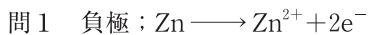
IV 亜鉛は両性元素なので、酸および強塩基の水溶液に溶ける。その化学反応式は「解答」の通りである。両性元素は他にもいくつかあるが、ゴロ合わせで覚えてしまおう。

Al Zn Sn Pb と酸にも塩基にも溶ける。

あ あ すんなり

添削課題

解答

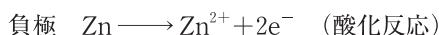


問3 亜鉛が存在する時、イオン化傾向の大きな亜鉛が主に酸化される反応が起こるため、鉄が腐食されにくく。

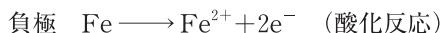
解説

2種類の金属が接触しそこに水が存在すると、水に含まれる水素イオンにより局部電池が形成される。局部電池では、イオン化傾向の大きな金属が電子を放出し、イオン化傾向の小さな金属上で水素イオンが電子を受け取る。

問1 金属板(A)は鉄Feに亜鉛Znがメッキされている。イオン化傾向は $Zn > Fe$ であるから、亜鉛が電子を出し負極となり、電子が鉄側に移動し、その表面で水素イオンに電子を与えることで鉄が正極となる。



問2 金属板(B)ではイオン化傾向は $Fe > Sn$ であるから、同様に



問3 金属板(A)はトタン板とよばれ、多少傷がついたり、そこに水滴が付着しても、問1で示されたように、まわりの亜鉛がなくなるまでは鉄の酸化(腐食)は食い止められる。

それに対し、金属板(B)は傷がつき水滴が付着すると鉄板そのもののときよりも鉄の酸化(腐食)が進行しやすいので、その用途は傷がつくことを前提としない。そのかわり、傷がつかない限り、鉄よりもイオン化傾向の小さなスズがより金属光沢を保った状態を長く維持する。これをブリキという。

C3J

選抜東大・医学部化学



会員番号

氏名