

本科 1 期 6 月度

解答

Z 会東大進学教室

東大化学



## 8章 電気分解

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

問1  $1.4 \times 10^3 \text{C}$

問2  $0.27 \text{A}$

問3  $0.20 \text{mol/L}$

問4 ア；D      イ；G

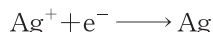
問5 反応式； $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$       気体の物質質量； $2.5 \times 10^{-3} \text{mol}$

#### 解説

問1 電流×時間＝電気量の関係より

$$0.800 \times (30 \times 60) = 1440 \text{ [C]}$$

問2 電解槽(I)の陰極では次の反応により銀が析出する。



流れた電子の物質質量は  $\frac{0.540}{108} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$  である。これを電気量に換算すると

$$5.00 \times 10^{-3} \times 9.65 \times 10^4 = 482.5 \text{ [C]}$$

であり、電流を流した時間 1800 秒より

$$\frac{482.5}{1800} = 0.268 \text{ [A]}$$

問3 電気分解前に存在した  $\text{Ag}^+$  は

$$0.30 \times \frac{50}{1000} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

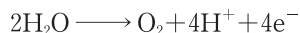
であり、析出した量を引くと、電気分解終了時の物質質量は

$$1.5 \times 10^{-2} - 5.00 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

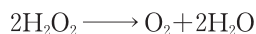
溶液の体積変化は無視できるので、その濃度は

$$1.0 \times 10^{-2} \times \frac{1000}{50} = 0.20 \text{ [mol/L]}$$

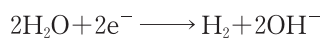
問4 電解槽(II)の陽極では



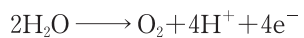
の反応により  $\text{O}_2$  が発生する。実験室で酸素を得るには、過酸化水素水に触媒として酸化マンガンを加える。



なお、陰極での反応は次で示される。



問5 両槽の陽極の反応は次のとおり。



問1 および問2 より， 電解槽(Ⅱ)に流れた電子の物質量は

$$\frac{1440 - 482.5}{9.65 \times 10^4} = 9.92 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

電子 1mol が流れたときに発生する酸素は $\frac{1}{4}$  mol であるから

$$9.92 \times 10^{-3} \times \frac{1}{4} = 2.48 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

【2】

解答

問1 A槽： $\text{Cr}^{2+} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{e}^-$

B槽： $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$

正極：炭素棒 B

理由：B槽では、放電の前後で  $\text{Fe}^{2+}$  が増加し、 $\text{Fe}^{3+}$  が減少したので、還元反応が起こったことになり、電池において還元反応が起こるのは正極である。

問2 A槽： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

B槽： $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

問3 流れた電子  $\text{e}^-$  の物質量は

$$\frac{0.795}{63.5} \times 2 = 2.50 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

より、 $\text{Cr}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{2+}$  の物質量は

$$\text{Cr}^{2+} : 3.6 \times 10^{-2} - 2.50 \times 10^{-2} = 1.1 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

$$\text{Fe}^{2+} : 4.0 \times 10^{-3} + 2.50 \times 10^{-2} = 2.9 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

(答)  $\text{Cr}^{2+} : 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ,  $\text{Fe}^{2+} : 2.9 \times 10^{-2} \text{ mol}$

問4 不純物を含む銅を陽極に用いると、鉄はイオンとなるが銅よりイオン化傾向が大きいので還元されない。銀は銅よりイオン化傾向が小さいので酸化されずに陽極泥となる。よって、銅だけが陰極に析出するため。

解説

鉛蓄電池やニッケル・カドミウム電池は、充電が可能であり、二次電池とよばれている。充電とは、外部電源から放電時の逆方向に電流を流すことにより、各電極で放電の逆反応を起こして起電力を回復させる操作のことである。電池では、放電時において、負極で酸化反応、正極で還元反応が起こり、電子  $\text{e}^-$  は導線を通して負極から正極へ移動する。一方、充電時には、電池の正極となる極で酸化反応、負極となる極で還元反応が起こる。

問1 題意より、鉄・クロム電池は、塩酸溶液中の  $\text{Cr}^{2+}$  と  $\text{Cr}^{3+}$  の間の酸化還元反応と、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の間の酸化還元反応を利用している。この電池において、どちらが正極、負極であるかを知るために、反応前後の各槽のイオンの物質量及びイオンの変化量を下にまとめる。

イオン	反応前	反応後	変化量	(単位 mol)
A槽 $\text{Cr}^{2+}$	$3.6 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-2}$	$-6 \times 10^{-3}$	
$\text{Cr}^{3+}$	$4.0 \times 10^{-3}$			
B槽 $\text{Fe}^{2+}$	$4.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$+6 \times 10^{-3}$	
$\text{Fe}^{3+}$	$3.6 \times 10^{-2}$			

A槽の  $\text{Cr}^{2+}$  の物質量は減少しており、B槽の  $\text{Fe}^{2+}$  の物質量は増加している。よって、各槽で起こっている酸化還元反応は以下のとおりである。

A槽  $\text{Cr}^{2+} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{e}^-$  〈酸化反応〉

B槽  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$  〈還元反応〉

A槽では電子を放出する反応（酸化反応）が、B槽では電子を受け取る反応（還元反応）

が起こっており，A 槽（炭素棒 A）が電池の負極，B 槽（炭素棒 B）が電池の正極であることがわかる。

問2 鉄・クロム電池の充電反応は下記のとおりである。



「誤って長い時間，充電を行った場合」とあるのは，上記の反応が終了した後も充電をした場合をさしている。A 槽の  $\text{Cr}^{3+}$ ，B 槽の  $\text{Fe}^{2+}$  が消費された後も充電を行うと，A 槽では，電解液中の  $\text{H}^{+}$  が還元され，B 槽では電解液中の  $\text{Cl}^{-}$  が酸化され，それぞれ「解答」に示した反応が起こり気体が発生する。

問3 実験2は鉄・クロム電池を用いて，電極が銅板の硫酸銅(Ⅱ)水溶液の電気分解を行っている。鉄・クロム電池では，炭素棒Aが負極，炭素棒Bが正極であるため，炭素棒Aと接続した銅板2は陰極，炭素棒Bと接続した銅板1は陽極となる。各電極で起きる反応は下記のとおり。



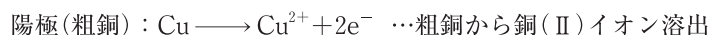
題意より銅板1と2の質量変化の大きさは共に0.795gとあるが，上式より，銅板1は0.795gの減少，銅板2は0.795gの増加であることがわかる。 $\text{Cu}$ の原子量=63.5より，この際に流れた電子 $\text{e}^{-}$ の物質量は

$$\frac{0.795}{63.5} \times 2 = 2.503 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

よって，A槽，B槽におけるイオンの変化量は下のようになる。

	イオン	反応前	変化量	反応後 (単位 mol)
A 槽	$\text{Cr}^{2+}$	$3.6 \times 10^{-2}$	$-2.50 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-2}$
	$\text{Cr}^{3+}$	$4.0 \times 10^{-3}$	$+2.50 \times 10^{-2}$	$2.9 \times 10^{-2}$
B 槽	$\text{Fe}^{2+}$	$4.0 \times 10^{-3}$	$+2.50 \times 10^{-2}$	$2.9 \times 10^{-2}$
	$\text{Fe}^{3+}$	$3.6 \times 10^{-2}$	$-2.50 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-2}$

問4 不純物を含む金属を陽極として，その金属のイオンを含む電解液中で電気分解して，陰極に純粋な金属を析出させることを電解精錬といい，高純度の金属を得ることができる。銅の電解精錬では，銅鉱石を溶鉱炉で還元して得られた粗銅を陽極，純銅を陰極とし，希硫酸を加えた硫酸銅(Ⅱ)水溶液で電気分解する。



粗銅中に含まれる亜鉛，鉄，ニッケル等，銅よりイオン化傾向の大きい金属は，銅が溶解するときと一緒に陽イオンとして溶出する。銅よりイオン化傾向の小さい銀，金は，まわりの銅が溶け出すことにより，単体のまま沈殿する。これらの沈殿物を陽極泥という。このとき電解溶液中で最もイオン化傾向の小さな元素の陽イオンである銅(Ⅱ)イオンは，優先して電子を受け取り，陰極に析出する。銅よりイオン化傾向の大きい金属は，溶液中に銅(Ⅱ)イオンがある限り，陰極に金属となって析出することはない。

【3】

解答

問1 ①  $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$  ② 塩素

③  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  ④ 水素 ⑤ 水酸化物

⑥ 水酸化ナトリウム ⑦ 陽 ⑧ 塩化水素 ⑨ 塩酸

問2 ナトリウムはイオン化傾向が非常に大きいため。

問3 (1) 1.1L

(2) 大きくなる

(理由) I室は  $\text{Cl}^-$  が消費されることにより  $\text{Na}^+$  が過剰になる。よって、陽イオン交換膜を通してII室に  $\text{Na}^+$  が移動する。また、III室では  $\text{OH}^-$  が生成されることで陰イオン過剰となり、II室に  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  が移動する。

(3) 0.25mol/L

(4)  $[\text{III}] > [\text{I}] > [\text{II}]$

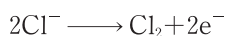
解説

問1 電解槽に存在するイオンは  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , これ以外に  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ( $\text{H}_2\text{O}$  より) が存在する。これを電気分解すると陰極では



の反応が起きる (ナトリウムはイオン化傾向が大きいため、 $\text{Na}^+$  が電子を受け取って単体が析出することはない)。

また、陽極では



となり塩素が生成する。

問2 Naはイオン化傾向が大きく、ナトリウムイオンを含む水溶液を電気分解しても水溶液中の水分子が分解され、 $\text{H}_2$  が生成してしまう。

問3

(1) 流れた電子の物質量は

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

であり、発生する水素と流れた電子の物質量の比は1:2となることから、発生する水素の体積は次のように求められる。

$$0.100 \times \frac{1}{2} \times 22.4 = 1.12 \text{ [L]}$$

(2) 溶液は陽、陰イオンの一方が過剰にならないようにイオン交換膜を通してイオンのやり取りを行う。陽イオン交換膜では  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  が、陰イオン交換膜では、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  が移動できる。

(3) I室で消費される  $\text{Cl}^-$  は0.100molである。ここで過剰になった  $\text{Na}^+$  0.100molはII室へ移動する。元々II室に存在した  $\text{Na}^+$  は  $0.20 \times 2.0 = 0.40 \text{ [mol]}$  であるから

$$\frac{0.40+0.100}{2.0}=0.25 \text{ [mol/L]}$$

- (4) I室では $\text{Cl}^-$ を0.100mol消費する。よって、陽イオンが過剰になり、陰イオン交換膜を通してII室から $\text{Cl}^-$ が補充される。また、III室は陰イオンが過剰になり、II室から陽イオン交換膜を通して $\text{Na}^+$ が補充される。移動した $\text{Na}^+$ を $\alpha$  [mol] とすると、 $\text{Na}^+$ はI室;0.40mol (変化なし), II室;  $(0.40-\alpha)$  [mol] (減少), III室;  $(0.40+\alpha)$  [mol] (増加) となる。

【4】

解答

- ア i : 2, ii : 1, iii : 2, iv : 1, v : 2  
 A :  $\text{Cl}^-$ , B :  $\text{Cl}_2$ , C :  $\text{H}_2\text{O}$ , D :  $\text{H}_2$ , E :  $\text{Na}^+$   
 vi : 2, vii : 4, viii : 4, F :  $\text{H}_2\text{O}$   
 イ  $5.99 \times 10^2 \text{g}$   
 ウ 45.6%  
 エ 塩の物質名：次亜塩素酸ナトリウム  
 反応式： $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$   
 オ  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{液}) + 4\text{NaCl} = 4\text{NaOH} + 2\text{Cl}_2 - 320 \text{kJ}$

解説

- ア 陽極室では塩化物イオンが酸化され、塩素が発生する。  

$$2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \quad \cdots \cdots (1)$$
 陰極室では水が還元され、水素が発生する。  

$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \quad \cdots \cdots (2)$$
 電解液中では、陽極室側で正の電荷すなわち  $\text{Na}^+$  (E) が過剰となり、これがイオン交換膜を通過する。陰極で酸素を直接還元する反応式は、次のようになる。  

$$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^- \quad \cdots \cdots (3)$$
- イ 流出液 1000g 中の NaCl, NaOH の質量は、それぞれ 176g, 120g なので、水の質量は 704g である。 $x$  [g] の水が蒸発して 25℃ の NaOH 飽和水溶液になるとすると、次の関係が成り立つ。  

$$\frac{120}{704-x} = \frac{114}{100}$$

$$\therefore x = 598.7 \text{ [g]}$$
- ウ イの結果より、598.7 g の水を蒸発させた後に残っている水の質量は  

$$704 - 598.7 = 105.3 \text{ [g]}$$
 である。25℃ でこの質量の水に溶けている NaCl の質量は  

$$35.9 \times \frac{105.3}{100} = 37.80 \text{ [g]}$$
 である。よって、濃縮後の NaOH の質量パーセント濃度は  

$$\frac{120}{105.3 + 37.80 + 120} \times 100 = 45.61 \text{ [%]}$$
- エ 塩素は一部が水と反応する。  

$$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$$
 イオン交換膜に亀裂が生じると、これらが陰極室側に移動して、それぞれ NaOH と中和反応する。  

$$\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$

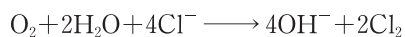
$$\text{HClO} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$$

以上の3式をまとめると、反応式は次のように書ける。

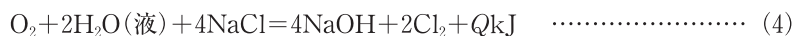


漂白作用を示す塩は、次亜塩素酸が中和された、次亜塩素酸ナトリウム  $\text{NaClO}$  である。

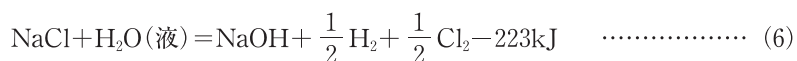
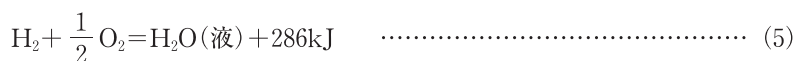
オ　アの(1)式  $\times 2$  + (3)式で電子  $e^-$  を消去すると



両辺に  $4\text{Na}^+$  を加え、反応熱を  $Q$  [kJ/mol] として熱化学方程式にすると、次の(4)式のようになる。



問題に与えられた熱化学方程式を(5)式、(6)式とおくと

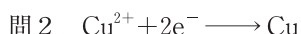
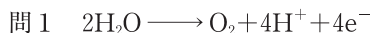


(4)式は、(5)式  $\times 2$  + (6)式  $\times 4$  より、 $Q$  は次のようになる。

$$Q = 286 \times 2 + (-223) \times 4 = -320 \text{ [kJ/mol]}$$

## 添削課題

### 解答



問3 3860C

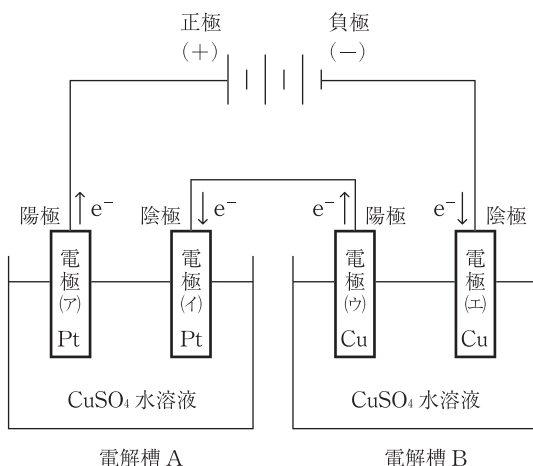
問4 1.27g

問5 金は銅よりもイオン化傾向が小さく、亜鉛は銅よりもイオン化傾向が大きいため。

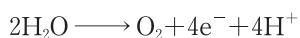
### 解説

電解質の水溶液や高温の融解液に2本の電極を入れ、外部から直流電流を通じると、各電極で化学変化を起こすことができる。これを電気分解という。電池が電極自身に起こる自発的な酸化還元反応を利用して電流を取り出す装置であったのに対して、電気分解は外部から加えた電気エネルギーによって、自然に起こりえない化学変化を強制的に起こさせることを目的としている。

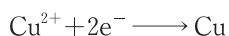
電気分解では、電源の負極（問題で(－)となっている方）につないだ電極を陰極といい、電源から電子が送り込まれてくる。また、電源の正極（問題で(＋)となっている方）につないだ電極を陽極といい、電源へ向かって電子が吸い取られていく。本問における実際の電子の流れを下に示す。上述したように電気分解では電子は強制的に流し込んでいるので、この電子の流れを満たすように各電極での酸化還元反応が起こる。



問1, 問2 電解槽 A の電極(ア)＝陽極での反応を考えよう。陽極であるから電子が奪われるが、Pt は酸化されにくく、また  $\text{Cu}^{2+}$  もこれ以上酸化されにくい。この場合は水が次式のように酸化され、電子が吸い上げられる。



電極(イ)は陰極であるから、電子が流れ込んできており、還元反応が起こる。



電解槽 B の電極(ウ)＝陽極では銅板を使っているので、この Cu が酸化され、電子が吸い上

げられる。



電極(エ) = 陰極では



の反応が起こる。

問3 電極(ア)で発生した  $\text{O}_2$  は 224mL とある。標準状態での気体 1 mol の体積が 22.4L であるから、酸素は

$$\frac{0.224}{22.4} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

発生したことになる。問1より、酸素 1 mol に対し電子は 4 mol 生じる。今回生じた酸素は  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$  であるから回路に流れた  $\text{e}^{-}$  の物質量は  $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$  である。したがって、電気量に換算すると

$$4.00 \times 10^{-2} \times 9.65 \times 10^4 = 3860 \text{ [C]}$$

問4 電極(イ)では上述のように



の反応が起こる。問3より、電子は  $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$  流れたのであるから、上式より、生じる銅の物質量はその  $\frac{1}{2}$  である。したがって、析出する銅の質量は

$$4.00 \times 10^{-2} \times \frac{1}{2} \times 63.5 = 1.27 \text{ [g]}$$

問5 「解答」の通りである。金はイオン化傾向が小さく、酸化還元反応を起こしにくい。一方、亜鉛は銅よりイオン化傾向が大きく、 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$  の酸化反応を起こしやすい。しかし、逆反応である還元反応は、よりイオン化傾向が小さい Cu において優先的に起こる（電解液中の銅イオンの還元反応  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}$  が優先される）。