

4章 電池, 電気分解

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 (1) $\text{Na} ; 2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$

(2) $\text{Fe} ; \text{Fe} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$

(3) $\text{Cu} ; \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$

問2 ・硝酸銀水溶液に銅板を入れると、銅板が溶け出し、銀が析出することから、イオン化傾向は $\text{Cu} > \text{Ag}$ とわかる。

・酢酸鉛(Ⅱ)水溶液に銅板を入れても変化がみられないことから、イオン化傾向は $\text{Pb} > \text{Cu}$ とわかる。

・酢酸鉛(Ⅱ)水溶液に亜鉛板を入れると、亜鉛板が溶け出し、鉛が析出することから、イオン化傾向は $\text{Zn} > \text{Pb}$ とわかる。

以上の結果から、イオン化傾向は、 $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ag}$ である。

問3 (1) ア：イオン化, イ：負, ウ：正, エ：電位, オ：起電, カ：分極

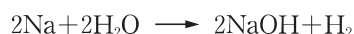
キ：ダニエル電池, ク：電子

(2) 1.07A

解説

問1 イオン化傾向の大きさは、 $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Fe} > (\text{H}_2) > \text{Cu} > \text{Au}$ である。

(1) 示されている金属のうち、アルカリ金属はNaのみである。Naは冷水と激しく反応して、水素を発生しながら溶解する。



(2) 示されている金属のうち、遷移元素はFe, Cu, Auである。このうち、FeはHよりもイオン化傾向が大きいため、酸化力のない酸(希酸)と反応して水素を発生する。



(3) Cuが該当する(Auは、濃塩酸と濃硝酸の混合物である王水としか反応しない)。Cuは希酸とは反応しないが、酸化力のある硝酸や熱濃硫酸とは反応して一酸化窒素、二酸化窒素や、二酸化硫黄を発生する。熱濃硫酸との反応は次のとおりである。



問2 一般に、ある金属Aの陽イオン(A^{m+})を含む水溶液に、Aよりもイオン化傾向の大きい金属B(m 〔価〕のイオンを生じる)を入れると、



の反応がおこり、Aが析出してBが溶解する。このことより、2つの異なる金属のイオン化傾向の大きさを比べることができる。

鉛と銅を比較するとき、硫酸銅(Ⅱ)水溶液に鉛板を入れると、難溶性の PbSO_4 が生じ、反応が進みにくくなるため「**解答**」では、銅が変化しないことでイオン化傾向の大小を述べた。

問 3

(1)

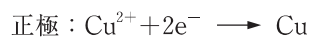
ア～オ 一般に、イオン化傾向の異なる 2 種の金属を互いに接触させずに電解質溶液に浸すと電池が形成される。電池において、イオン化傾向が大きく電子を送り出す金属極を負極、イオン化傾向が小さく電子の流入する金属極を正極という。

イオン化傾向は金属の電位を数値化したもの（標準電極電位）に対応し、電位差を大きくする（電池としての起電力を大きくする）ためには、2 種の金属のイオン化傾向が大きく隔たっていればよい。

カ たとえばボルタ電池（電池式： $(-) \text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4\text{aq} | \text{Cu} (+)$ ）では、放電を続けると、正極で発生した H_2 が銅板を覆うために $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ の反応がおこりにくくなるなどの原因により、電池の起電力は低下する。このように放電により生じた物質によって起電力が低下する現象を、電池の分極という。

キ 亜鉛と硫酸亜鉛水溶液、銅と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を組み合わせた電池を、ダニエル電池という。

(2) ダニエル電池の各電極反応は次のとおり。



正極で析出した Cu の物質量 [mol] は

$$\frac{1.27}{63.5} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

流れた電子 e^- の物質量は、析出した Cu の物質量の 2 倍であるから、流れた電流を x [A] とすると

$$\frac{x \times 60 \times 60}{9.65 \times 10^4} = 2.00 \times 10^{-2} \times 2$$

$$\therefore x = 1.072 \text{ [A]}$$

【2】

解答

I 問1 酸化剤； PbO_2 ，還元剤； Pb

問2 (1) 正極： $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

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

(2) 酸化鉛(IV)：22g，硫酸：18g

問3 (1) 0.99g

(2) +1.8g

(3) 正極につなぐ。

理由：充電では，放電の逆の反応を行うので，正極から電子を取り出し，負極へ電子を送り込むようにすればよい。

(4) 89分

II 問1 a：酸化，b：還元，c：負，d：正，e：水素，f：水

問2 ア，イ： $\frac{1}{2}\text{O}_2$ ， 2H^+ (順不同)，ウ： H_2O

問3 $1.7 \times 10^3 \text{C}$

問4 2.6kJ

解説

I

問1 酸化数の変化(増減)を調べると

PbO_2 中の Pb ： $+4 \rightarrow +2$

Pb 中の Pb ： $0 \rightarrow +2$

より，酸化剤が PbO_2 ，還元剤が Pb となる。

問2

(1) 放電時に電子 e^- が入ってくる電極(=還元反応が起こる電極)を正極，電子 e^- が出ていく電極(=酸化反応が起こる電極)が負極である。

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

正極： $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ③

(2) 流れた電子 e^- の物質量は

$$\frac{0.50 \times 10 \times 60 \times 60}{9.65 \times 10^4} \text{ [mol]}$$

一方，③式からわかるように，2molの電子 e^- が流れると1molの PbO_2 が消費されるので，消費された PbO_2 (式量 239.2) の質量は，

$$\frac{0.50 \times 10 \times 60 \times 60}{9.65 \times 10^4} \times \frac{1}{2} \times 239.2 = 22.2 \text{ [g]}$$

また，両極での反応をまとめた反応式

$\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ①

からわかるように，電池全体では2molの電子 e^- が流れるとき2molの H_2SO_4 が消費さ

れるので、消費された H_2SO_4 (分子量 98.1) の質量は

$$\frac{0.50 \times 10 \times 60 \times 60}{9.65 \times 10^4} \times 98.1 = 18.2 \text{ [g]}$$

問3

- (1) ①式より、2 mol の電子 e^- が流れるとき、 H_2SO_4 2 mol が消費され、 H_2O 2 mol が生じる。流れた電子 e^- の物質量を x [mol] とすると、このとき消費される H_2SO_4 の質量は、 $98.1x$ [g] であり、生じる H_2O の質量は、 $18.0x$ [g] である。したがって、使用後の鉛蓄電池の硫酸の濃度 (質量パーセント濃度) について、次式が成り立つ。

$$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の質量 [g]}}{\text{電解液 (希硫酸) の質量 [g]}} \times 100 = \frac{200 \times 0.34 - 98.1x}{200 - 98.1x + 18.0x} \times 100 = 32$$

$$\therefore x = 5.51 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

したがって、新たに生成した水の質量は

$$5.51 \times 10^{-2} \times 18.0 = 0.991 \text{ [g]}$$

- (2) 正極では③式より、2 mol の電子 e^- が流れるとき、 PbO_2 1 mol が消費され、 PbSO_4 1 mol が生じる。生じた PbSO_4 は正極板に付着するので、正極板は、差し引き、 SO_2 1 mol 分 = 64.1 g 増加する。

(1) より、流れた電子の物質量は 5.51×10^{-2} mol であるから、正極板の質量増加は

$$\frac{5.51 \times 10^{-2}}{2} \times 64.1 = 1.76 \text{ [g]}$$

- (3) 充電の際には、放電の逆反応を行わせるので、正極 (PbO_2 板) から電子 e^- を取り出し、負極 (Pb 板) へ電子 e^- を送り込むようにする。



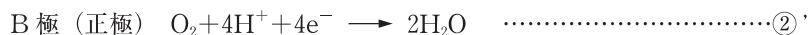
つまり、外部電源の (−) 端子 (負極) を鉛蓄電池の負極 (Pb 板) に、(+) 端子 (正極) を鉛蓄電池の正極 (PbO_2 板) に接続させればよい。

- (4) (1) より、放電により流れた電気量は、 $5.51 \times 10^{-2} \times 9.65 \times 10^4 \text{ C}$ である。よって、これをもとの状態に戻すのに t [分] 要するとすると

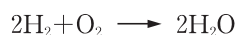
$$5.51 \times 10^{-2} \times 9.65 \times 10^4 = 1.0 \times (t \times 60)$$

$$\therefore t = 88.6 \text{ [分]}$$

II 問題の図の水素－酸素燃料電池は、水素と酸素の酸化還元反応によって電気エネルギーを取り出す装置である。すなわち、水の電気分解の逆反応によってエネルギーを取り出すのである。本問のように電解液として酸の水溶液を用いた燃料電池においては、A 極および B 極で次のような反応がおこる。

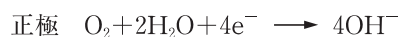
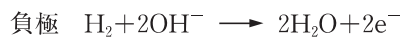


① $\times 2 + \text{②}'$ より、次式のような電池全体の反応式が得られる。



上式に示されるように、この電池全体の反応は、水素の燃焼により水が生じる反応とみな

すことができる。なお、燃料電池には、電解液として KOH 水溶液を用いたアルカリ型の水素－酸素燃料電池などもある。アルカリ型の水素－酸素燃料電池における各極での反応は、次のようである（上記の①、②'式の両辺に、それぞれ 2OH^- 、 4OH^- を加えて整理すれば得られる）。

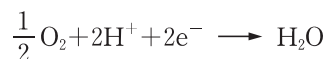


問 1, 2

a, c ①式では、 H_2 が電子を放出して酸化されている。つまり、A 電極は電池の負極となる。

b, d ②'式では、 O_2 が電子を受け取り還元されている。つまり、B 電極は電池の正極である。

ア～ウ 反応は上記②'式のようなが、②式では左辺に「 $+2\text{e}^-$ 」とあることより、 $\frac{②'}{2}$ とすればよい。



問 3 ②'式より、 O_2 が 1 mol 反応すると電子が 4 mol 流れるので、求める電気量は

$$\frac{100 \times 10^{-3}}{22.4} \times 4 \times 9.65 \times 10^4 = 1.72 \times 10^3 \text{ [C]}$$

問 4 標準状態における体積が 200mL の水素の物質量は $\frac{200 \times 10^{-3}}{22.4} \text{ mol}$ より、完全燃焼によ

り放出される熱量は、1mol の水素が完全燃焼すると 286kJ の熱量が放出されることより

$$\frac{200 \times 10^{-3}}{22.4} \times 286 = 2.55 \text{ [kJ]}$$

【3】

解答

問1 金, 銀

問2 2.8g

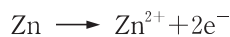
解説

問1 粗銅の電極には, 不純物として, 亜鉛 Zn, 金 Au, 銀 Ag, 鉄 Fe, ニッケル Ni が含まれている。

これらの6種類の金属のイオン化列は

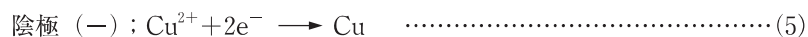
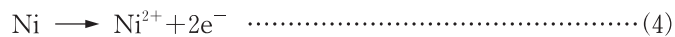
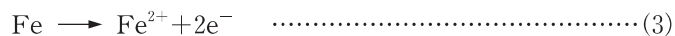
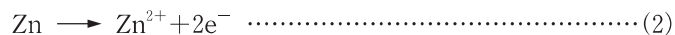
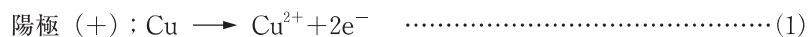


である。不純物のうち, 銅よりもイオン化傾向が大きい Zn, Fe, Ni は電気分解により銅電極からイオンとして溶液中に溶け出す。



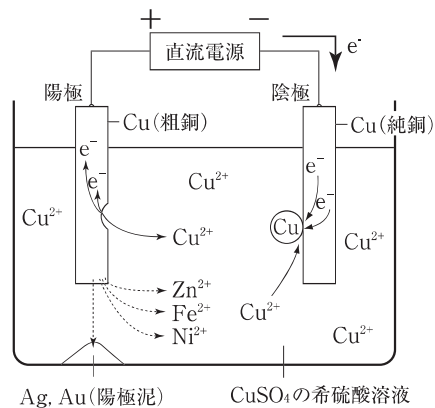
銅よりもイオン化傾向が小さい Ag, Au は, まわりの金属がイオンとなって溶け出すことにより銅電極からはがれ落ち, 金属のまま陽極の下に沈殿する。これが陽極泥である。

問2 この銅の電解精錬での陽極, 陰極の反応は, 次のようになる。



(2)~(4)の反応により, 陽極から溶出される銅(Ⅱ)イオンの量より陰極で析出する銅(Ⅱ)イオンの量が上回る。よって, 溶液中の銅(Ⅱ)イオンの濃度は減少する。電気分解で水溶液中に溶けだした不純物の金属 ((2)~(4)) の質量は, 次のようになる。

$$67.14 - 0.34 - (66.50 - 0.0400 \times 63.5) = 2.84 \text{ [g]}$$



5章 熱化学

問題

■ 演習

【1】

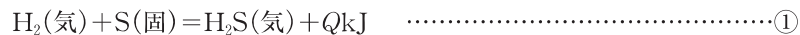
解答

- I 21kJ/mol
II 問1 3231
問2 ア：3, イ：2, ウ：3
問3 1271
問4 1360

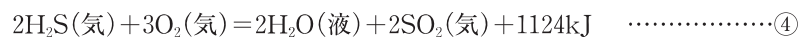
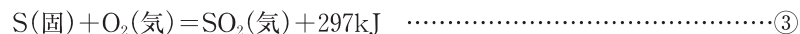
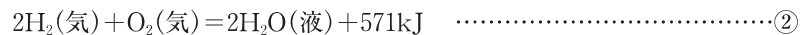
解説

I 生成熱とは、ある化合物を構成している元素の単体から、その化合物 1 mol をつくるときの反応熱のことである。

硫化水素 H_2S を構成している元素は水素 H と硫黄 S であり、その単体は H_2 (気)と S(固体)であるから、 H_2S の生成熱を Q [kJ/mol] とすると、その生成を表す熱化学方程式は次のようになる。



ここで、与えられた 3 つの熱化学方程式を順に②～④とすると



①式は、 $\text{②} \times \frac{1}{2} + \text{③} - \text{④} \times \frac{1}{2}$ より得られるので

$$Q = \frac{571}{2} + 297 - \frac{1124}{2} = 20.5 \text{ [kJ/mol]}$$

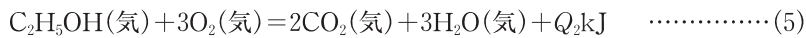
II

問1 Q_1 は、エタノール 1 mol のすべての結合を切るのに要するエネルギー（解離エネルギー*）である。問題の構造式より、エタノールには、C-H 結合が5つ、C-C 結合が1つ、C-O 結合が1つ、O-H 結合が1つ含まれるので、与えられた結合エネルギーより

$$Q_1 = 412 \times 5 + 348 + 360 + 463 = 3231 \text{ [kJ/mol]}$$

* 3 原子以上から構成される多原子分子の場合、気体分子 1mol 中に含まれるすべての共有結合を切断して、バラバラの原子にするのに必要なエネルギーをその分子の解離エネルギーという。したがって、解離エネルギーは、分子を構成する各結合エネルギーの和となる。

問2 エタノール中の炭素原子 C 数が2より、イは2、水素原子 H 数が6より、ウは3である。よって、右辺の酸素原子 O 数が7より、アは3となる。



問3 求める反応熱 Q_2 は、エタノール（気）の燃焼熱である。気体反応では
（反応熱）＝（生成物における結合エネルギーの総和）

－（反応物における結合エネルギーの総和）

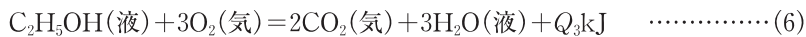
の関係式が成り立つので、これを (5) 式に適用すると

$$\begin{aligned} Q_2 &= \{ (\text{CO}_2 \text{ の解離エネルギー}) \times 2 + (\text{H}_2\text{O} \text{ の解離エネルギー}) \times 3 \} \\ &\quad - \{ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ の解離エネルギー}) + (\text{O}_2 \text{ の結合エネルギー}) \times 3 \} \\ &= (1609 \times 2 + 926 \times 3) - (3231 + 498 \times 3) \\ &= 1271 \text{ [kJ/mol]} \end{aligned}$$

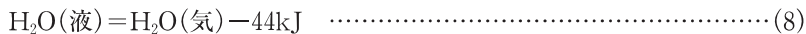
なお、与えられた(1)～(4)式を加減乗除して、(5)式を完成させることもできる。(3) × 2 + (4) × 3 - (1) - (2) × 3 より、次の式が得られる。



問4 求める反応熱 Q_3 は、エタノール（液）の燃焼熱である。(6)式は、(5)式とはエタノールと水が液体か気体かという点のみが異なるので、次のように書ける。



ここで、エタノールおよび水の蒸発熱（吸熱反応）は、次の熱化学方程式で表される。



したがって、(5) + (7) - (8) × 3 より、次の式が得られる。



【2】

解答

- 問1 2.3kJ
 問2 $5.0 \times 10^{-2} \text{mol}$
 問3 46
 問4 2.8kJ
 問5 56
 問6 1.02×10^2

解説

- 問1 実験Iでは、NaOH 2.0 g と水 98g を反応させたので、水溶液の質量は 100g である。
 水溶液 1.0g の温度を 1.0℃ 上昇させるのに必要なエネルギーが 4.2J であるので、求める熱量は

$$4.2 \times 100 \times 5.5 = 2.31 \times 10^3 \text{ [J]} = 2.31 \text{ [kJ]}$$

- 問2 NaOH の式量が 40.0 であるので、物質量は次のように求められる。

$$\frac{2.0}{40.0} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

- 問3 与えられた熱化学方程式は、NaOH の溶解熱を表すものである。したがって、問1 の値を 1.0mol あたりに換算すればよい。

$$\frac{2.31}{5.0 \times 10^{-2}} = 46.2 \text{ [kJ/mol]}$$

- 問4 混合後の水溶液の体積を 100mL として、その質量は、与えられた密度より、100g である。問1と同様に

$$4.2 \times 100 \times 6.7 = 2.81 \times 10^3 \text{ [J]} = 2.81 \text{ [kJ]}$$

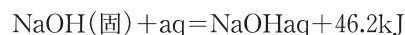
- 問5 反応させた HCl および NaOH は

$$1.0 \times \frac{50}{1000} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

であることより、問3と同様に、問4で求めた値を、酸・塩基 1mol あたりに換算すると

$$\frac{2.81}{5.0 \times 10^{-2}} = 56.2 \text{ [kJ/mol]}$$

- 問6 問3と問5の熱化学方程式は以下のようになる。



両式を足し合わせて、問6の熱化学反応式を得る。



したがって、求める値は

$$46.2 + 56.2 = 102.4 \text{ [kJ]}$$

【3】

解答

問1 $\boxed{1}.\boxed{5}\times 10^3\text{kJ}$

問2 $\boxed{1}\boxed{5}\text{mol}$

問3 $\boxed{1}\boxed{8}\text{mol}$

解説

問1 燃焼して一酸化炭素になった黒鉛の物質量を x [mol]，二酸化炭素になった黒鉛の物質量を y [mol] とする。燃焼の反応式は以下のとおり。



下線(ア)の燃焼後の気体の物質量から

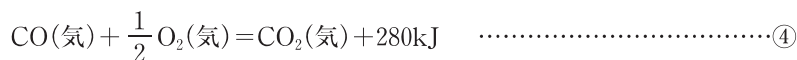
$$x = y \quad \cdots \cdots \cdots \text{①}$$

が成り立つ。また，下線(ア)の燃焼で消費された酸素の物質量から

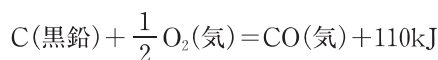
$$\frac{1}{2}x + y = 4.50 \quad \cdots \cdots \cdots \text{②}$$

が成り立つ。①式，②式を解くと， $x = y = 3.00$ [mol] である。

黒鉛と一酸化炭素の燃焼熱がそれぞれ 390kJ/mol ， 280kJ/mol なので，その熱化学方程式は



③式－④式より，一酸化炭素の生成熱を表す熱化学方程式は次のように求められる。



したがって，下線(ア)で発生した熱量は

$$390 \times 3.00 + 110 \times 3.00 = 1500 \text{ [kJ]}$$

問2 下線(ア)で燃焼しなかった黒鉛を z [mol] とすると，下線(ア)と下線(イ)で発生した熱量から，次式が成り立つ。

$$280 \times 3.00 + 390 \times z = 1500 \times 2.90 \qquad \therefore z = 9.00 \text{ [mol]}$$

したがって，はじめに容器に入れた黒鉛の物質量は

$$3.00 + 3.00 + 9.00 = 15.00 \text{ [mol]}$$

問3 下線(イ)で新たに加えた酸素のうち，反応した物質量を X [mol]，反応せず残った物質量を Y [mol] とすると，下線(イ)の燃焼(3.00molのCOと9.00molのCの燃焼)で消費された酸素の物質量から，次式が成り立つ。

$$1.50 + 9.00 = X \quad \cdots \cdots \cdots \text{⑤}$$

また，下線(ア)と下線(イ)の燃焼後の気体の物質量から，次式が成り立つ。

$$15.00 + Y = 6.00 \times 3.75 \quad \cdots \cdots \cdots \text{⑥}$$

⑤式，⑥式を解くと， $X = 10.50$ [mol]， $Y = 7.50$ [mol] である。したがって，新たに加えた酸素の物質量は

$$10.50 + 7.50 = 18.00 \text{ [mol]}$$

C2JR

高2理論化学完成

～酸・塩基、酸化還元、電池・電気分解～



Z-KAI

会員番号

氏 名

不許複製