

酸化還元反応と電気化学 14 電解質水溶液の電気分解

いろいろな電解質水溶液の電気分解について、その反応のルールをまとめます。

また、電極のちがいによる変化も確認しておきましょう。

電解質水溶液の電気分解

水溶液を電気分解したときの反応は、溶質（電解質）から生じるイオンと水から生じる水素イオンおよび水酸化物イオンとの力関係や電極に用いる金属の種類などを考慮しなければなりません。

陰極における電極反応（還元反応）

電極が水銀の場合を除き、一般に、イオン化傾向の大小で次の3パターンになります。

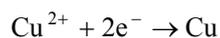
- a. イオン化傾向が大（Li～Al）のイオンが存在

水素が発生する。



- b. イオン化傾向が小（Cu～Ag）のイオンが存在

金属の単体が析出する。



- c. イオン化傾向が中（Zn～Pb）のイオンが存在

金属イオン濃度が大きい ⇒ 金属の単体が析出

金属イオン濃度が小さい ⇒ 水素が発生

例外

ZnSO₄aq と Zn 電極，Ni²⁺ の水溶液と Ni 電極，Sn²⁺ の水溶液と Sn 電極の組み合わせの場合，それぞれ Zn，Ni，Sn が析出します。ただし，電圧を高くすると水素も発生します。

補足

水銀は他の金属とアマルガムという合金をつくりやすい性質があります。

アマルガム

水銀と金属との合金の総称で，語源はやわらかい物質という意味のギリシア語 malabma 水銀の含量が多いと液体になるが，多くは固体。

鉄，マンガン，コバルト，ニッケル，タングステン，白金など高融点金属を除き，ほとんどの金属とアマルガムをつくる。とくに低融点金属はよく水銀に溶けるのでアマルガムをつくりやすい。

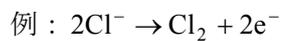
Hg-Cu，Hg-Ag-Sn は歯科用の充填剤として用いる。

陽極における電極反応（酸化反応）

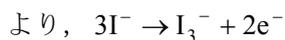
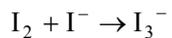
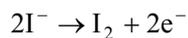
1. 電極が白金 Pt または炭素 C の場合

a. 水溶液中にハロゲン化物イオン (Cl^- , Br^- , I^-) が存在

ハロゲンの単体が生成する。

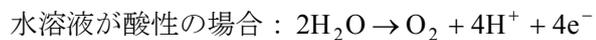
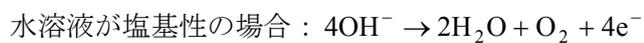


ただし、ヨウ素は水溶液中のヨウ化物イオンと反応し溶解する。



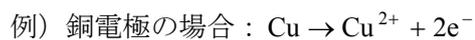
b. 水溶液中にハロゲン化物イオンが存在しない

酸素が発生する。



2. 電極が白金 Pt, 炭素 C 以外の場合

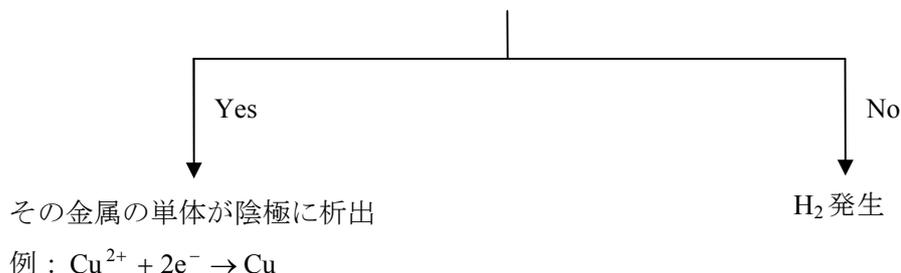
電極が溶解する。



まとめ

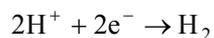
陰極の反応：還元反応

電解液中に、 Ag^+ , Cu^{2+} など、イオン化傾向が H より小さい金属のイオンが存在するか？

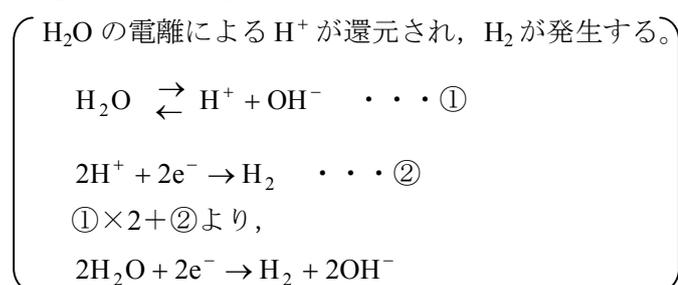
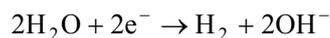


水素発生の化学反応式と電解質液の液性

液性が酸性のとき

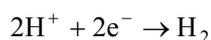


液性が中性または塩基性のとき



補足

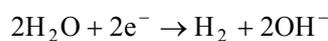
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ から $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ への変換の仕方



↓両辺に 2OH^- を加える。



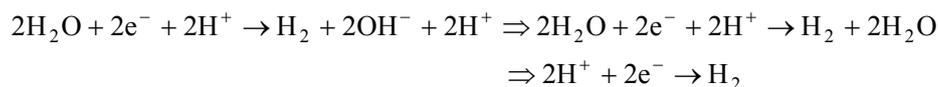
↓ H^+ を OH^- で中和する。



同様に,

$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ から $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ へ変換する場合は,

両辺に 2H^+ を加え, 上の場合と同様の操作を行えばよい。

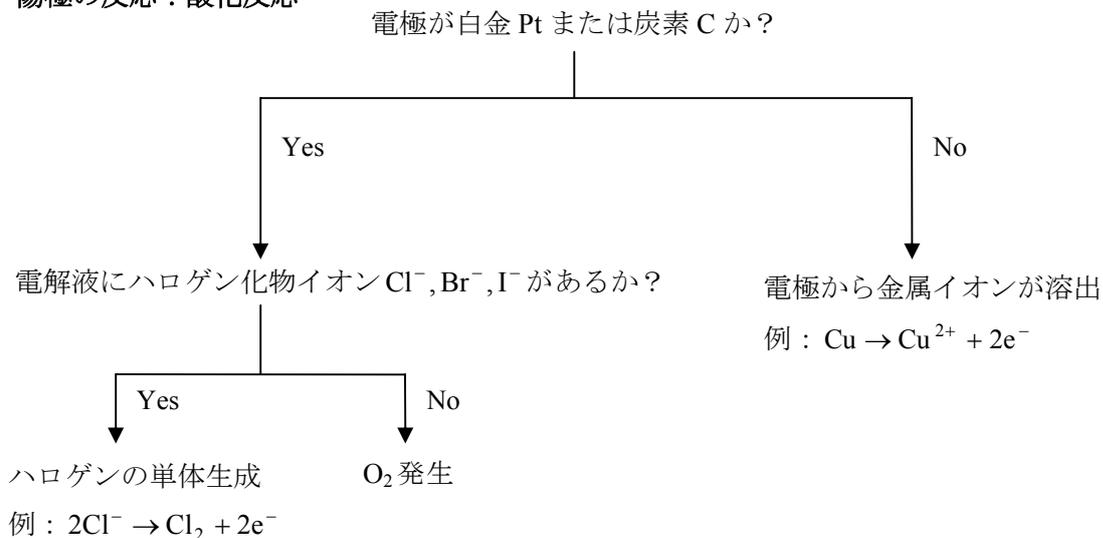


水素発生の逆反応は燃料電池の負極の反応である。

したがって, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ か $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ の

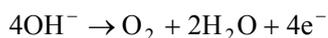
どちらか一方だけを暗記すれば, 燃料電池の負極の反応も含めた反応式が導ける。

陽極の反応：酸化反応

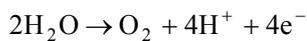


酸素発生 of 化学反応式と電解質液の液性

液性が塩基性 of とき



液性が中性または酸性 of とき



H₂O の電離由来 of OH⁻ が酸化され、O₂ が発生する。

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad \dots \textcircled{1}$$

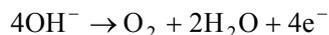
$$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \quad \dots \textcircled{2}$$

① × 4 + ② より、

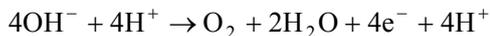
$$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$$

補足 1

4OH⁻ → O₂ + 2H₂O + 4e⁻ から 2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ へ of 簡単な変換 of 仕方



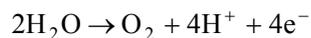
↓ 両辺に 4H⁺ を加える。



↓ OH⁻ を H⁺ で中和する。



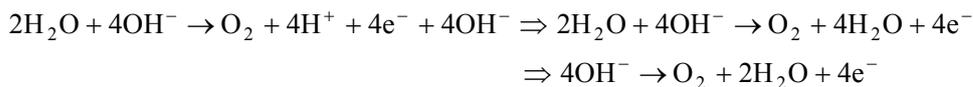
↓



同様に、

2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ から 4OH⁻ → O₂ + 2H₂O + 4e⁻ へ変換する場合は、

両辺に 4OH⁻ を加え、上 of 場合と同様 of 操作を行えばよい。



酸素発生の逆反応は燃料電池の正極の反応である。

したがって、 $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ か $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の

どちらか一方だけを暗記すれば、燃料電池の正極の反応も含めた反応式が導ける。

補足 2

NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} の N, S, P はいずれも最高酸化数をとるため反応しない。

確認問題

次の水溶液を電気分解したとき、各電極における変化と半反応式を示せ。

1. 塩化カリウム水溶液 (電極 Pt)
2. 希硫酸 (電極 Pt)
3. 水酸化ナトリウム水溶液 (電極 C)
4. 希塩酸 (電極 Pt)
5. 硝酸銀水溶液 (電極 Pt)
6. 硝酸銀水溶液 (電極 Ag)

解答と解説

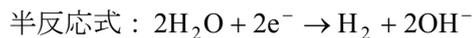
1.

陰極

Cu や Ag のイオンがないので、

変化：水素が発生

水溶液は中性だから、



陽極

電極が Pt で塩化物イオンがあるので、

変化：塩素が発生



2.

陰極

Cu や Ag のイオンがないので、

変化：水素が発生

水溶液は酸性だから、

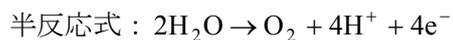


陽極

電極が Pt でハロゲン化物イオンがないので、

変化：酸素が発生

水溶液は酸性だから、



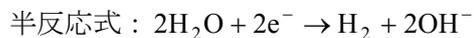
3.

陰極

Cu や Ag のイオンがないので、

変化：水素が発生

水溶液は塩基性だから、

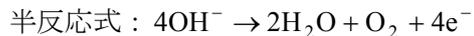


陽極

電極が C でハロゲン化物イオンがないので、

変化：酸素が発生

水溶液は塩基性だから、



4.

陰極

Cu や Ag のイオンがないので、

変化：水素が発生

水溶液は酸性だから、



陽極

電極が Pt で塩化物イオンがあるので、

変化：塩素が発生



5.

陰極

Ag のイオンがあるので、

変化：銀が析出

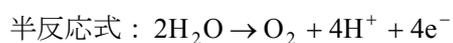


陽極

電極が Pt でハロゲン化物イオンがないので、

変化：酸素が発生

水溶液は酸性だから、



6.

陰極

Ag のイオンがあるので、

変化：銀が析出



陽極

電極が Ag なので、

変化：銀電極が溶解



ことわり

本編はメルマガ高校化学の部屋 <http://www.geocities.co.jp/HeartLand-Poplar/8632/>

バックナンバー中の記載「このメルマガは、転載・複写自由です。」に甘え、

内容を保ったまま、整理・加筆し、転載したものです。

大学理系入試問題・受験問題集を解いてみた <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/>