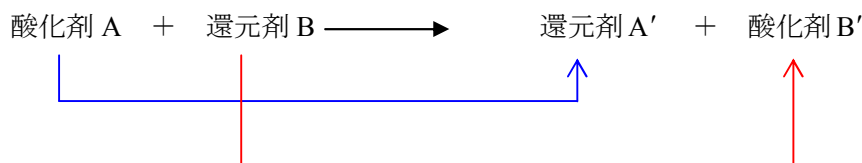


10. 酸化・還元と電池・電気分解

138. 酸化・還元

酸化還元反応



酸化剤 A は還元剤 B から電子を受け取り，還元剤 A' に変化する。

還元剤 B は酸化剤 A に電子を与え，酸化剤 B' に変化する。

左辺と右辺の酸化剤・還元剤の強さ

いずれとも左辺物質（反応物）の方が右辺物質（生成物）より強い。

酸化剤 A の酸化力 > 酸化剤 B' の酸化力

還元剤 B の還元力 > 還元剤 A' の還元力

共有結合の化合物を構成する原子の酸化数の決め方と電気陰性度

共有結合性の化合物中の原子の酸化数を決めるときの約束

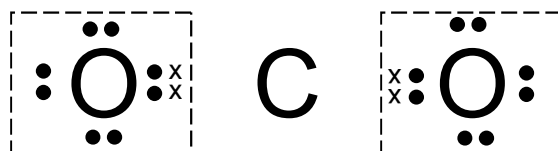
共有電子対を引き込んだ原子（電気陰性度が大きい方の原子）は，共有結合相手の原子（電気陰性度が小さい方の原子）から電子を奪ったものと見なし，電気陰性度の大きい方の原子は相手原子から奪った電子の数だけ酸化数が負に，電気陰性度の小さい方の原子は相手原子に奪われた電子の数だけ酸化数が正にする。たとえば，CO₂ の場合，

電気陰性度の大きさが C < O だから，C と O の共有電子対は O に片寄っている。

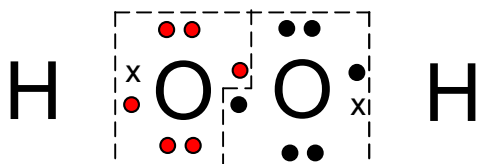
よって，C の 4 個の価電子（下図 x）がすべて O に奪われたものとみなし，

C の酸化数は +4。また，各 O は，C の価電子を 2 個ずつ奪ったものとみなし，

それぞれの O の酸化数は -2 となる。



また、同じ原子同士の共有結合の場合、原子間の電気陰性度の差が 0 だから、共有電子対の片寄りがない。よって、その結合は原子の酸化数に影響しない。たとえば、 H_2O_2 の場合、それぞれの O は H の価電子を 1 個奪っただけとみなされるので、その酸化数は -1 となる。(H は価電子を奪われたものとみなされるのでその酸化数は +1)



水素原子の価電子は x で、2 つの酸素原子の価電子は赤丸と黒丸で区別して示した。

補足 1

原子がとれる最高酸化数・最小酸化数と価電子数

原則として、

原子のとれる最高酸化数は、その原子の価電子数が 0 になるとき失う電子の数

原子のとれる最小酸化数は、その原子の価電子数が 0 になるとき獲得する電子の数

たとえば、N は価電子数が 5 だから、価電子数が 0 になるとき、

5 個の価電子を失って 0 になる場合と、3 個の電子を得て 0 になる場合がある。

このとき、前者の N の酸化数は +5、後者の N の酸化数は -3 である。

補足 2

化合物中の O の酸化数 -2 と H の酸化数 +1 を酸化数決定の基準とする理由

O については、

O の化合物が多いことと、O の電気陰性度は F の次に大きく、

結合相手が F や O 以外の場合、共有電子を我が物とし、最小酸化数 -2 をとることによる。

(O の価電子数は 6 だから、価電子数が 0 になるとき獲得する電子数は 2 個である)

H については、

H の化合物が多いことと、H の電気陰性度は主要な非金属元素の中で最も小さい部類に属し、たいていの共有結合相手原子から電子を奪われ、最大酸化数 +1 をとることによる。

(H の価電子数は 1 だから、価電子数が 0 になるとき奪われる電子数は 1 個である)

ただし、イオン結合の場合、H の電気陰性度の方が結合相手の金属原子より大きいので、H の酸化数は -1 である。

139. 酸化還元反応

酸化数の変化から判断するのがふつうだが、次のような見分け方もある。

酸化還元反応でない化学反応

酸塩基反応・弱酸遊離反応・弱塩基遊離反応・沈殿反応

(2)は CuS の黒色沈殿が生成する反応だから酸化還元反応ではない。

(4)は硝酸 HNO₃ と塩基性酸化物 CuO の酸塩基反応だから酸化還元反応ではない。

酸化還元反応である化学反応

単体が化合物に化学変化する反応または化合物が単体に化学変化する反応

よって、(1), (3), (5), (6)は酸化還元反応である。

141. 金属のイオン化傾向

	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	(H)	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
水との反応																
空気酸化																
酸との反応																

常温で反応する金属

アルカリ金属とアルカリ土類金属

濃硝酸との反応（不動態）

金属が Al, Fe, Ni, Cr, Co の場合、

濃硝酸により金属表面が強く酸化され、極めて薄い緻密な酸化被膜となる。

内部の金属は、この緻密な酸化被膜により外部の化学反応物質から保護されるので、化学反応性を失った状態になる。すなわち、化学的に不活性の状態になる。

この状態を不動態（昔は、「不働態」と書いた。）という。

尚、希硝酸の酸化力では、不動態にならない。

空気酸化

十分時間をかければ加熱や強熱が必要な金属も常温で酸化する。

希塩酸・希硫酸と Pb の反応

Pb は水に不溶の PbCl₂ や PbSO₄ の被膜ができるため反応しない。

ただし、PbCl₂ は熱水には溶ける。

Sn と Pb は同族元素（14 族 C, Si, Ge, Sn, Pb）であるが、

酸性溶液中で、

Sn は Sn⁴⁺ で安定、つまり、 $\text{Sn} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^-$ の反応が起こり、

Pb は Pb²⁺ で安定、つまり、 $\text{Pb} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ の反応が起こる。

Sn のこの性質はニトロベンゼンのアニリンへの還元、

Pb のこの性質は鉛蓄電池の電極の反応に利用される。

希硝酸の希酸としての反応と酸化剤としての反応

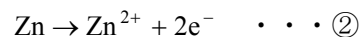
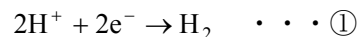
希硝酸の反応には希酸としての反応と酸化剤としての反応がある。

希酸としての反応（希塩酸や希硫酸と同じイオン反応）

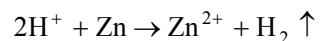
酸から電離した H^+ が H よりイオン化傾向が大きい金属を酸化する反応である。

つまり、 H^+ （酸化剤）と金属（還元剤）による酸化還元反応である。

例



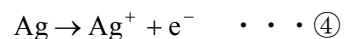
①+②より、

**酸化剤としての反応**

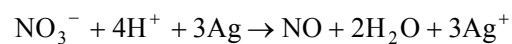
NO_3^- の酸化力で金属を酸化する反応である。

これは、酸化されやすさが Ag 以上、つまりイオン化傾向が Ag 以上の金属で起こる。

例



③+④×3 より、

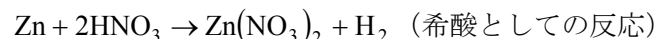


イオン化傾向が Ag 以上の金属で起こるということは、

イオン化傾向が H より大きい金属に対して、

希硝酸は希酸としての反応（酸化剤 H^+ による反応）と

酸化剤としての反応（酸化剤 NO_3^- による反応）が起こすことになる。



また、

希酸としての反応で生成した H_2 は、還元剤として作用し、

酸化剤としての反応で生成した NO を N_2O , N_2 , NH_3 などに還元することができる。

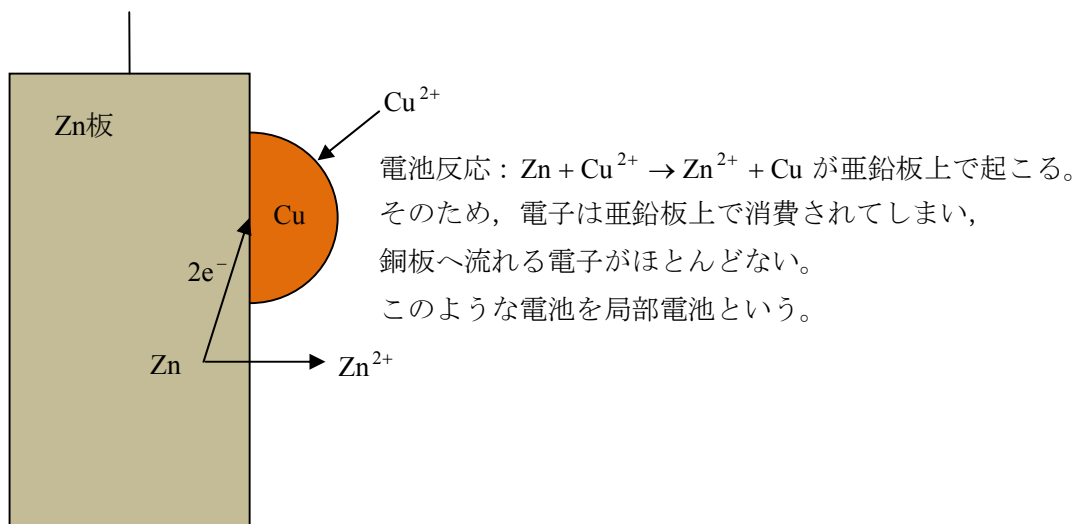
よって、希硝酸との反応ではこれらの混合気体が生成する。

142. 電池の反応

(3)

補足

素焼き板がないとき



(4)

起電力を大きくするには、
 亜鉛板の電位を小さく、つまり電子を生成しやすくし、
 銅板の電位を大きく、つまり電子を消費しやすくすればよい。

亜鉛板

負極液中の Zn^{2+} の濃度を高くすると亜鉛板上の電子との間の静電引力も強くなる。
 そのため、 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ の逆反応 $\text{Zn} \leftarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ が起こりやすくなる。
 つまり、亜鉛板上で電子が生成しにくくなる。
 よって、亜鉛板上で電子を生成しやすくするには硫酸亜鉛の濃度を小さくすればよい。

銅板

正極液中の Cu^{2+} の濃度を高くすると銅板上の電子との間の静電引力も強くなる。
 そのため、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ が起こりやすくなる。
 つまり、銅板上で電子が消費されやすくなる。
 よって、銅板上で電子を消費しやすくするには硫酸銅の濃度を大きくすればよい。

化学電池のしくみの基本

負極で電子を生産し、正極でそれを消費するのだ。

物理電池と化学電池

電池には太陽電池に代表される物理電池と乾電池に代表される化学電池がある。

化学電池は酸化還元反応を利用して電子の流れをつくる装置。

つまり、化学反応のエネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置である。

電池を作るのは簡単で、イオン化傾向の異なる2つの金属と電解質溶液があればよい。

化学電池のしくみの基本

イオン化傾向の異なる金属を電解質溶液に浸すと、

イオン化傾向が大きい方の金属では、金属が陽イオンとなって電解質中に溶け、

このとき生じた電子は金属板に取り残される。その結果、金属板では電子が過剰になる。

一方、イオン化傾向が小さい方の金属板では、イオン化傾向が大きい方の金属板に比べ、そのようなことが起こりにくい。

そのため、両金属板の電子の数に差が生じる。

ここで、両金属板を導線をつなぐと、電子密度の片寄りをなくすべく、電子がイオン化傾向の大きい金属板からイオン化傾向の小さい金属板に向かって移動する。

(自然な変化の向きは、一般に、密集したあるいは秩序だった状態 → 分散した状態)

このとき同時にイオン化傾向の小さい金属板表面でイオン化傾向の大きい金属板から送り込まれてきた電子を消費する反応が起こると電子の密度の片寄りが解消されない。

すると、電子はイオン化傾向の大きい金属板から小さい金属へ移動し続けることになる。

つまり、イオン化傾向が大きい金属板を負極、イオン化傾向が小さい金属板を正極とする電池ができることになる。

以上の流れをまとめると、

イオン化傾向の異なる2つの金属 A と B (イオン化傾向 $A > B$ とする) を電解質液に浸す。
水溶液に浸したこれらの金属を電極という。

↓

金属 A は陽イオンになって電解質液に溶ける。このとき生じた電子は金属板に残される。
金属 A のイオン化傾向は金属 B より大きいので金属板の電子がより過剰になる。
その結果、電子の数の片寄りが生じる (または金属 A は金属 B より低電位になる)。

↓

2つの金属を導線で結ぶと金属 A と導線と金属 B は1つの導体となる。

導体の場合、電荷の片寄りが無い (等電位) 状態が自然な状態なので、

電荷の片寄りを解消すべく、電子が導線を通して金属 A (低電位) から金属 B (高電位) に向かって移動する。

↓

金属 B の表面で電解質液中の陽イオン C^{n+} と電子 ne^{-} が結合し、単体 C が生成する。

↓

以上の反応、つまり A での酸化反応による電子の生産と B での還元反応による電子の消費が繰り返されることにより電子が A から B に電子 (B から A に電流) が流れ続ける。また、A は e^{-} を放出するから還元剤、 C^{n+} は ne^{-} を受け取ったから酸化剤であり、電気エネルギーを生じるもとなる A のような還元剤を**負極活物質**、B のような酸化剤を**正極活物質**と呼ぶ。

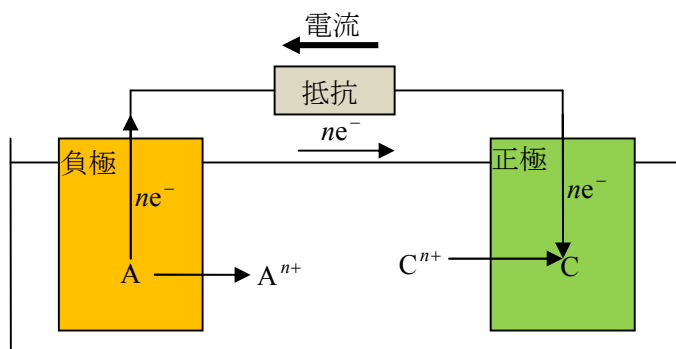
還元反応により電子を消費する極 (電流が流れ出す極) を正極 (+極)、
酸化反応により電子を生産する極 (電流が流れ込む極) を負極 (-極)、
両極間の電位差 (電圧) の最大値を起電力という。

化学電池

正極 (イオン化傾向が小さい方の金属板) の反応: 還元反応 ($C^{n+} + ne^{-} \rightarrow C$)

負極 (イオン化傾向が大きい方の金属板) の反応: 酸化反応 ($A \rightarrow A^{n+} + ne^{-}$)

全体の反応 (酸化還元反応): $A + C^{n+} \rightarrow A^{n+} + C$

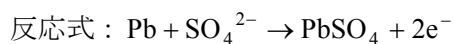


144. 鉛蓄電池

(3)

モルを与えられた単位に換算し、比の計算で直接求めると楽

負極の質量変化



e^- が 2mol 流れると 1 mol の Pb が 1mol の PbSO_4 に変化するから、
 $\text{PbSO}_4 - \text{Pb} = \text{SO}_4$ より、負極では 1mol の SO_4 の質量分だけ増加する。

e^- が 2mol 流れると、負極で SO_4 が 1 mol 増加するという事は、
 移動した e^- の電気量が $2 \times 96500 \text{ C}$ のとき、負極の質量が 96 g 増加するという事である。
 (∵ ファラデー定数 96500 C/mol , SO_4 のモル質量 96g)

実験では、5.0 アンペアの電流を 48 分 15 秒通じたから、
 移動した e^- の電気量は、 $5.0 \text{ C/s} \times (48 \times 60 + 15) \text{ s} = 5.0 \times 2895 \text{ C}$

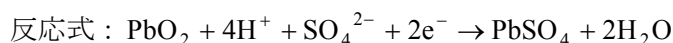
また、増加した質量を $x \text{ g}$ とすると、

$$2 \times 96500 \text{ C} : 96 \text{ g} = 5.0 \times 2895 \text{ C} : x \text{ g}$$

$$\therefore x = \frac{96 \times 5.0 \times 2895}{2 \times 96500} = 7.2$$

よって、負極の質量の増加は 7.2g …… (答)

正極の質量変化



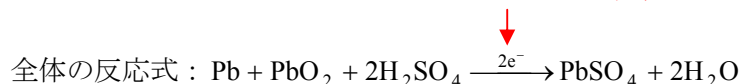
e^- が 2mol 流れると 1 mol の PbO_2 が 1mol の PbSO_4 に変化するから、
 $\text{PbSO}_4 - \text{PbO}_2 = \text{SO}_2$ より、負極では 1mol の SO_2 の質量分だけ増加する。
 負極では 1mol の SO_4 が増加するから、

正極で増加する質量は負極で増加する質量の $\frac{\text{SO}_2 \text{ のモル質量}}{\text{SO}_4 \text{ のモル質量}} = \frac{64}{96}$ である。

よって、正極の質量の増加は $7.2 \times \frac{64}{96} = 4.8 \text{ g}$ …… (答)

(4)

2e^- とメモしておくとおくと便利



e^- が 1mol 流れると電解液中では 1mol の H_2SO_4 が消費され 1mol の H_2O が生成する。
 つまり、 e^- が 96500 C 移動すると、 H_2SO_4 が 98g 減少し H_2O が 18g 増加する。

実験では、移動した e^- の電気量は $5.0 \times 2895 \text{ C}$ だから、

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ は, } \frac{5.0 \times 2895}{96500} \times 98 = 14.7 \text{ g 減少し,}$$

H₂O は、 $\frac{5.0 \times 2895}{96500} \times 18 = 2.7 \text{ g}$ 増加した。

また、電解後の電解液の硫酸濃度 25.0%，電解液の質量 100g より、

電解後の H₂SO₄ の質量は 25g

よって、

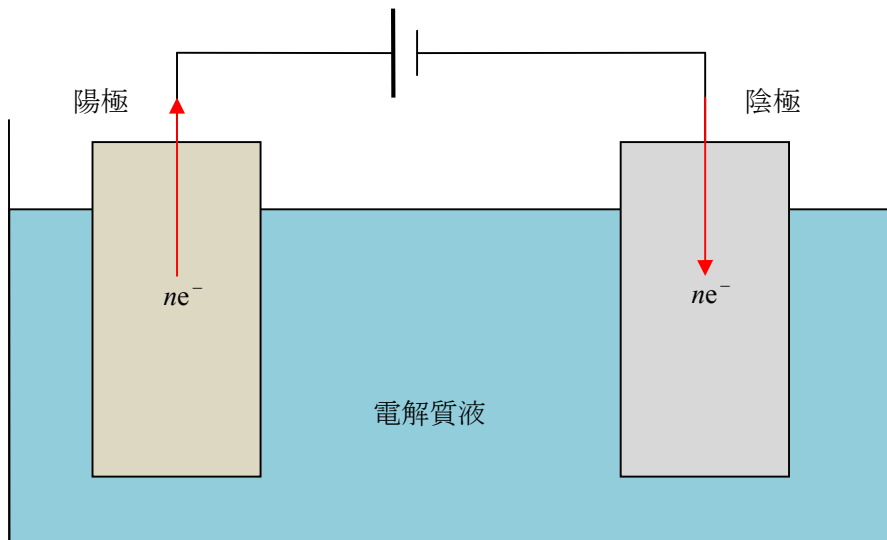
電解前の H₂SO₄ の質量 = 25 + 14.7 = 39.7g

電解前の電解液の質量 = 100 + (14.7 - 2.7) = 112 g

以上より、

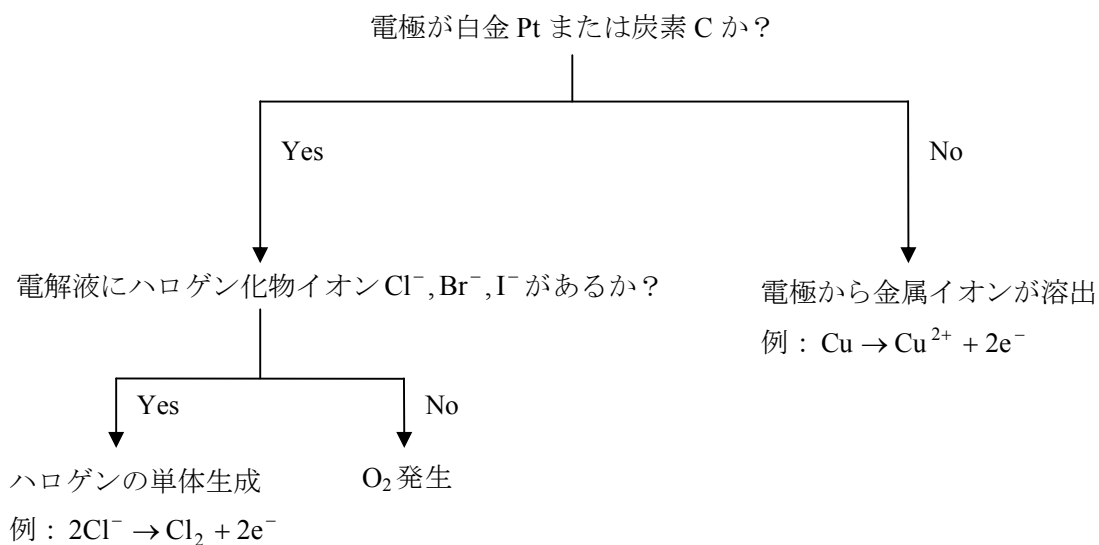
電解前の硫酸濃度は、 $\frac{39.7}{112} \times 100\% \approx 35.4\% \approx 35\%$ …… (答)

145. 直列の電解槽の電解
電気分解における陽極と陰極の反応



電子は陽極から陰極へ移動するから、
陽極では電子が奪われる反応、すなわち酸化反応が、
陰極では電子を消費する反応、すなわち還元反応が起こる。

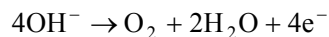
A. 陽極の反応：酸化反応



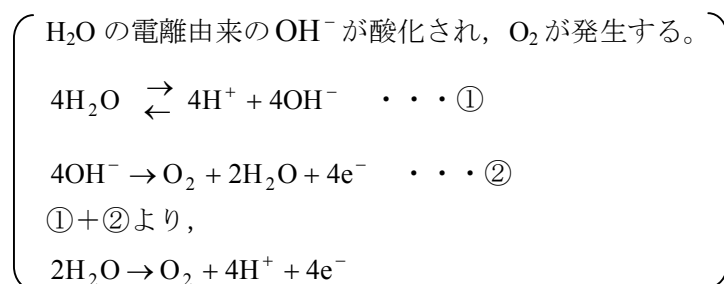
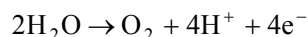
酸素発生の化学反応式と電解質液の液性

NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} は、共有結合性が強く極めて安定な構造であることと N, S, P はいずれも最高酸化数であることにより、 H_2O または OH^- より酸化されにくい。よって、それらが酸化され O_2 が発生する。

液性が塩基性するとき

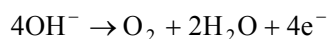


液性が中性または酸性するとき

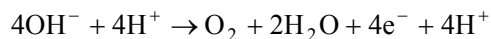


補足

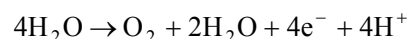
$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ から $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ への簡単な変換の仕方



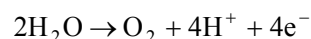
↓ 両辺に 4H^+ を加える。



↓ OH^- を H^+ で中和する。



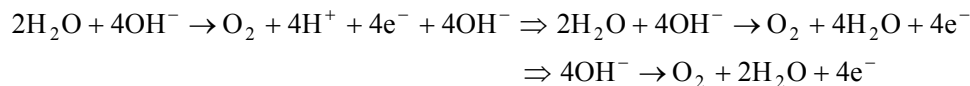
↓



同様に,

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ から $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ へ変換する場合は,

両辺に 4OH^- を加え, 上の場合と同様の操作を行えばよい。



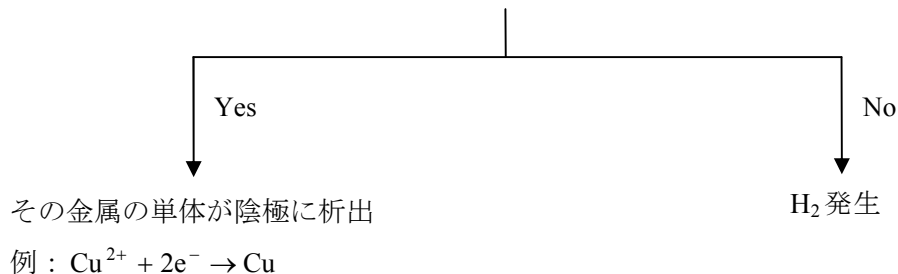
酸素発生の逆反応は燃料電池の正極の反応である。

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。

B. 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？

**イオン化傾向が中くらいの金属の単体の析出について**

Zn^{2+} などイオン化傾向が中くらいの金属のイオンが電解液中に存在する場合

$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ と $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ の反応が競合し、

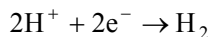
Zn^{2+} の濃度が大きいと、 Zn が圧倒的に多く析出するが、

Zn^{2+} の濃度が非常に小さいと、 H_2 が圧倒的に多く析出する。

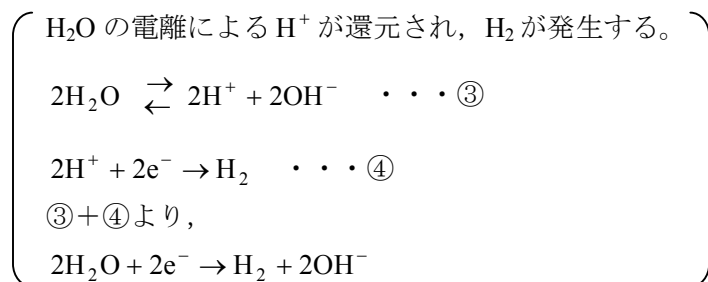
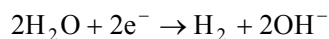
問題文で、 Zn などイオン化傾向が中くらいの金属の析出について何も触れていなければ、それらの金属の単体の析出は無視してよい。

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

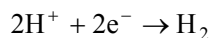


液性が中性または塩基性のとき



補足

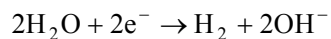
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ から $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ への変換の仕方



↓両辺に 2OH^- を加える。



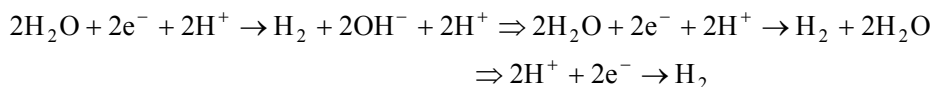
↓ H^+ を OH^- で中和する。



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。

146. 酸化還元滴定による COD 定量

COD (化学的酸素要求量) の測定

水の汚染度の指標

BOD (biochemical oxygen demand) : 生物化学的酸素要求量

試料水中に存在する好気性微生物は、試料水中の有機物を分解し呼吸しているので、その酸素消費量を指標とする。

したがって、測定するのは生物分解性有機物による汚染である。

一般には、試料水を 20℃、暗所 (光合成による酸素生成の影響を除くため) で 5 日間放置したときの酸素消費量 (mg/L 試料水) で表す。

欠点

結果が出るまで長時間を要する。

COD (chemical oxygen demand) : 化学的酸素要求量

試料水を KMnO_4 や $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ などの酸化剤を用いて処理したときの酸化剤の量を、対応する酸素の質量 (mg/L 試料水または ppm) に換算して表す。

被酸化物質には、各種の有機物と亜硝酸塩・硫化物などの無機物があるが、おもな被酸化物は有機物であるので、COD が高いほど有機物量が多いといえる。

測定に要する時間は 30 分～2 時間

欠点

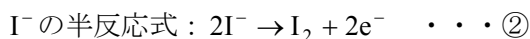
以下の理由により、一義的に COD を比較するのは無理がある。

水質が良くても還元性の無機物が多い場合は測定値が大きくなる。

測定値が酸化剤・有機物の種類・濃度、酸化時の温度・時間の影響を受ける。

147. ヨウ素滴定

(1)

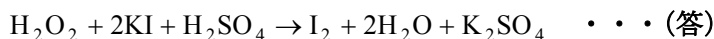


①+②より,



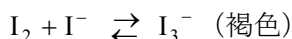
酸化還元反応式はこれでよいが,

過酸化水素とヨウ化カリウムの酸化還元反応式を書くとあるから,

2I⁻ を 2KI, 2H⁺ を H₂SO₄ にして酸化還元反応式にすると,

補足

溶液の色が褐色になった理由

ヨウ素 I₂ のヨウ化カリウム水溶液中では, 次の平衡が成立している。これらのうち, 褐色を示すのは I₃⁻ である。ヨウ素 I₂ の状態と色

固体

黒紫色

四塩化炭素 CCl₄ またはヘキサン C₆H₁₄ に溶かしたとき

紫色

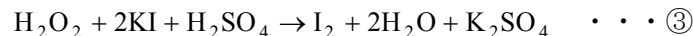
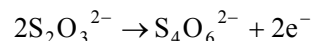
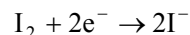
ベンゼンに溶かしたとき

赤色

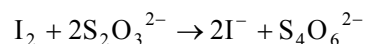
エタノールに溶かしたとき

褐色

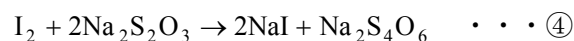
(3)

過酸化水素は I⁻ を酸化し, I₂ を生成する。チオ硫酸ナトリウムは, 生成した I₂ に還元する。

より,



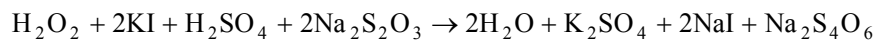
よって,



したがって、一連の反応は、ヨウ素を介した、過酸化水素とチオ硫酸ナトリウムとの、物質質量比 1:2 の酸化還元反応と見なすことができる。

実際、全体の反応は、

③+④より、



チオ硫酸ナトリウムの物質質量 = $0.10 \text{ mol/L} \times \frac{12.0}{1000} \text{ L} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ より、

過酸化水素の物質質量 = $1.2 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} = 0.60 \times 10^{-3} \text{ mol}$

過酸化水素水の体積 = $10 \text{ mL} = \frac{10}{1000} \text{ L}$ より、

過酸化水素水の濃度 = $\frac{0.60 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\frac{10}{1000} \text{ L}} = 0.060 \text{ mol/L}$ …… (答)

(4)

滴定に要したチオ硫酸ナトリウムの物質質量は、

過酸化水素とヨウ化カリウムの酸化還元反応で生成したヨウ素の物質質量で決まる。

よって、滴定に要したチオ硫酸ナトリウム水溶液の体積もヨウ素の物質質量で決まる。

一方、生成するヨウ素の物質質量は、ヨウ化カリウムは過酸化水素に対し過剰量存在するため、過酸化水素の物質質量で決まる。したがって、ヨウ化カリウム水溶液の体積を 2 倍にしてもヨウ素の生成量は変わらない。

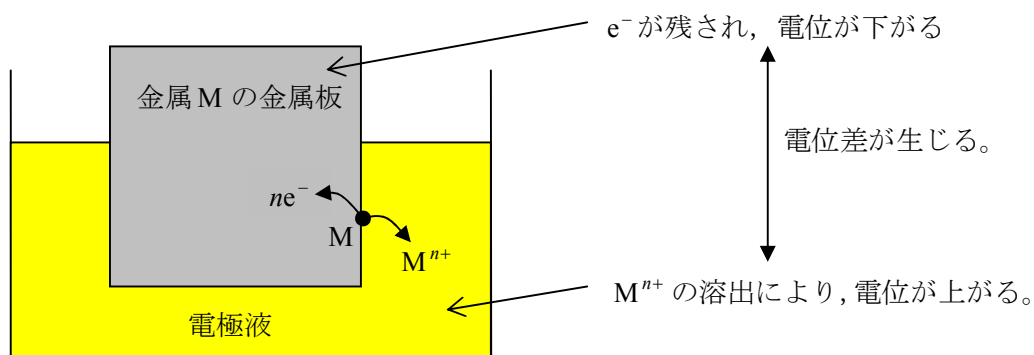
ゆえに、チオ硫酸ナトリウムの体積も変わらない。

148. イオン化傾向と電池

電極電位（還元電位）とイオン化傾向

半電池（単電極）

金属 M の金属板をその金属の塩の水溶液に浸すと、
 金属 M から陽イオン M^{n+} が溶出すると同時に電子 e^- は金属板に取り残され、
 やがて、 $M \rightleftharpoons M^{n+}(\text{溶液}) + ne^-(\text{金属板})$ の平衡状態になる。
 このとき、陽イオンが過剰の溶液と電子が過剰の金属板ができるので、
 両者の間に電位差が生じ、全体が、起電力をもつが電流は取り出せない、1 つの電池となる。
 この電池を半電池（単電極）といい、これにもう 1 つ別の半電池をつなぐと、
 はじめて完全な電池になり、外部に電流を取り出すことができる。



半電池の起電力とイオン化傾向の比較

イオン化傾向が大きい金属の半電池ほど、金属イオンが溶出しやすいので、起電力が大きい。
 よって、起電力を測定することで金属のイオン化傾向を比較することができる。
 しかし、このとき注意しなければならないことがある。
 金属板と溶液との間の電位差の大きさは、金属板からの金属イオンの溶出量によるが、
 その溶出量は、 $M(\text{金属板}) \rightleftharpoons M^{n+}(\text{水溶液中}) + ne^-(\text{金属板})$ の平衡により、
 金属塩の溶液中の金属イオン (M^{n+}) の濃度の影響を受ける。
 したがって、構成が同じ半電池であっても、溶液中の金属イオン濃度が高い半電池は、
 低い半電池に比べ金属イオンの溶出量が少ないため、起電力が小さい。
 よって、金属のイオン化傾向の比較を行う場合、
 溶液中の金属イオンの濃度を等しくした上で、金属板を溶液に浸さなければならない。
 通常は、金属イオン濃度を 1mol/L にした水溶液を使う。

補足 1：ダニエル電池の起電力を大きくする工夫

負極の電極液 ZnSO_4 の濃度を小さくし、正極の電極液 CuSO_4 の濃度を大きくすると、
Zn は溶けやすくなり、Cu は析出しやすくなるので、電池の起電力が大きくなる。

補足 2：濃淡電池

電極液の濃度を異にすれば、他の構成が同じ半電池であっても、

$\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^{n+}(\text{溶液}) + n\text{e}^-$ (金属板) の平衡の片寄りが異なるので、

それらをつなげば立派な電池になる。このことを利用した電池を濃淡電池という。

このとき、電極液の濃度がより高い方は、金属イオンがより溶出しにくいいため、正極に、
電極液の濃度がより低い方は、金属イオンがより溶出しやすいため、負極になる。

例

銀の濃淡電池

電極：銀

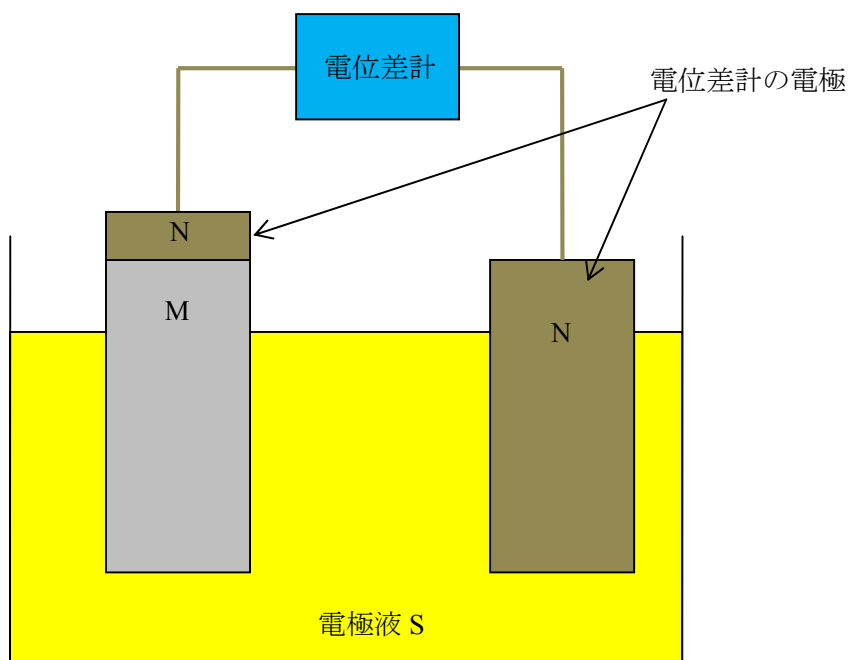
電極液：硝酸銀水溶液（負極 0.1mol/L，正極 1.0mol/L）

負極の反応； $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$

正極の反応； $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

半電池の起電力を電位差計で測定することはできない

金属板と電極液の電位差（起電力）を測定するとき、電位差計を使うと、
下図のような閉回路ができる。



回路の導線も金属 N とし，電流が MNSN に持続して流れているとき，電極液 S から見た電極 M を V_{SM} ，電極 S から見た電極 N の電位を V_{SN} ，金属間の接触電位差を V_{MN} ，電位差計で測定した電位差を V とすると， $V = V_{SM} + V_{MN} - V_{SN}$ が成り立つ。

一般に，金属間の接触電位差 V_{MN} は，電極と電極液の間の電位差に比べて小さいから， $V = V_{SM} + V_{MN} - V_{SN} \approx V_{SM} - V_{SN}$ となる。

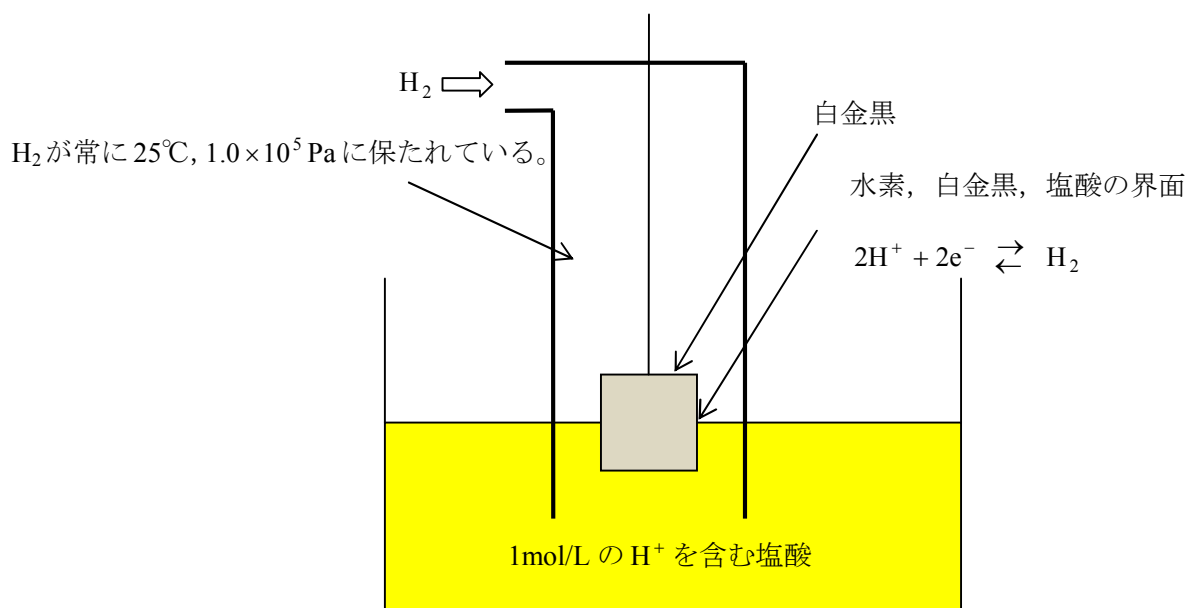
よって，測定したのは，電極液から見た半電池の起電力と電位差計の電極の起電力の差，つまり，金属 M の半電池と金属 N の半電池の起電力の差であり，金属 M の半電池の起電力ではない。ゆえに，電位差計を用いて半電池の起電力を測定することはできない。

半電池の起電力を相対値で表すことは可能

電位差計で測定したのは，2つの半電池の起電力の差であったから，ある半電池の電極を基準（0 ボルト）とし，他の半電池の起電力を表すこと，つまり半電池の起電力を相対値で表すことなら可能である。そこで，基準となる電極，すなわち標準電極に選ばれたのが水素電極である。

水素電極

- ・ 25°C， 1.0×10^5 Pa の水素，1mol/L の H^+ を含む塩酸，白金黒（ハッキンコク）から成る。
- ・ 水素，塩酸，白金黒の界面では，白金黒が触媒となって， $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ の速い平衡が成立している。
- ・ 白金黒は極めて微細な白金粒子で，その表面積の大きさ故，触媒活性が極めて高い。

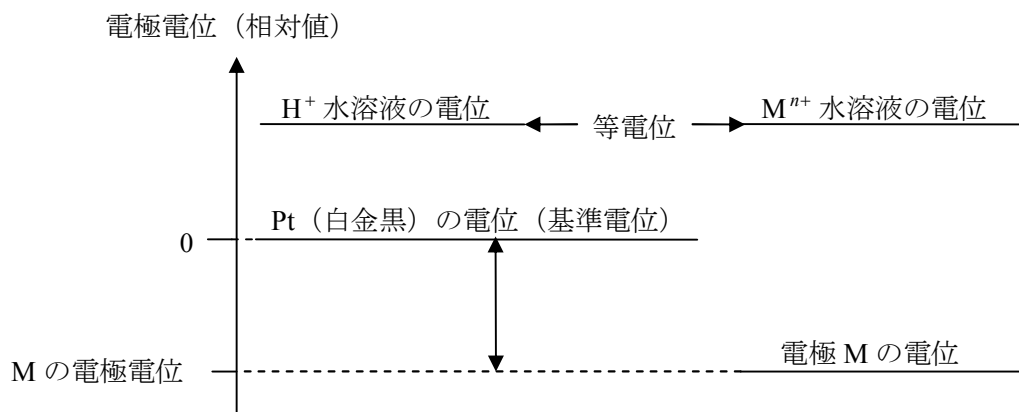
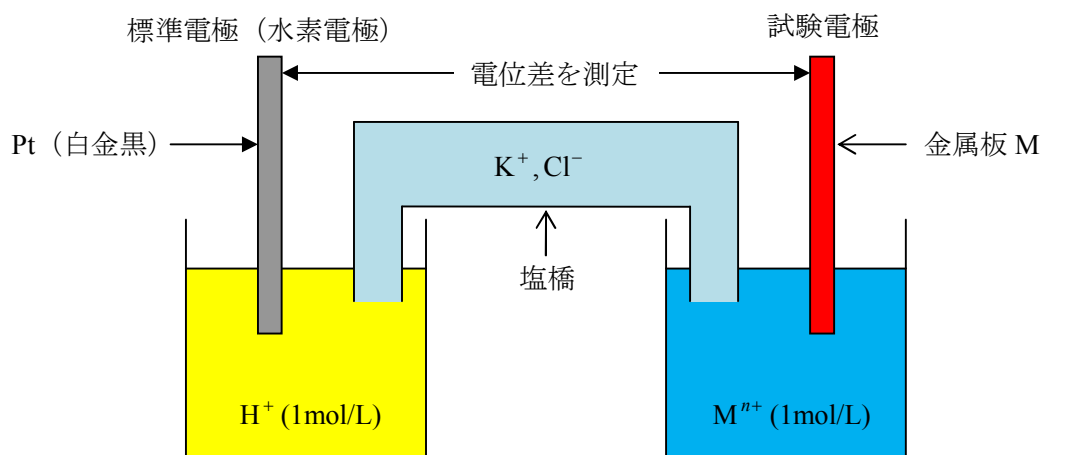


半電池の起電力の相対値（酸化還元電位）の測定

標準電極の電極液と試験電極の電極液を塩橋で連結してから電極の電位差を測定する。
 こうして測定された試験電極 M の電位を M の電極電位という。

塩橋とそのはたらき

塩橋とは、化学電池の放電や電気分解において、
 2つの溶液を混合させることなく電氣的に連結させるために用いる装置のことをいう。
 水溶液中の電流は、陽イオンの陰極への、陰イオンの陽極への移動より生じるが、
 イオンは水和イオンとして存在しており、それが水の抵抗を受けながら移動するので、
 イオンの移動のしやすさは、その水和物の大きさと電荷密度により異なる。
 たとえば、大きさが大きく電荷密度が小さい水和イオンの場合は移動しにくく、
 逆の場合は移動しやすい。そのため、標準電極と試験電極の電極液を素焼き板で単に
 しきっただけの場合、陽イオンと陰イオンの移動速度の大きさが顕著に異なると、
 素焼き板をはさんで電極液間に電位差が生じ、測定値にその電位差が含まれてしまう。
 しかし、たとえば、KCl のように、陽イオン K^+ と陰イオン Cl^- の移動のしやすさがほ
 ぼ等しい塩の水溶液をゼラチンや寒天で固め、塩橋として用いれば、 K^+ と Cl^- が電流
 の担体となるので、電極液間の電位差をなくす、すなわち等電位にすることができる。



電極電位の見方

見方 1

電極 M の試験電極（電極液の $[M^{n+}] = 1 \text{ mol/L}$ ）の電位（電極電位）を $E_R [\text{V}]$ とすると、



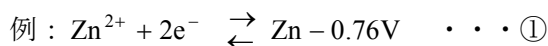
$E_R < 0$ のとき

試験電極 M の電位が水素電極の電位より小さいときであり、
水素電極より負の電荷を帯びていることを意味する。

よって、

- ・ M は H よりイオン化傾向が $E_R [\text{V}]$ だけ大きい。
- ・ 標準水素電極に比べ、還元反応 ($M^{n+} + ne^- \rightarrow M$) が起こりにくい。
- ・ M は H の還元剤（電子供与体）、H は M の酸化剤（電子受容体）である。
- ・ M を負極、H を正極とする電池ができる。

となる。



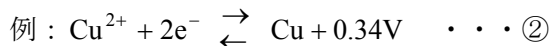
$E_R > 0$ のとき

試験電極 M の電位が水素電極の電位より大きいときであり、
水素電極より正の電荷を帯びていることを意味する。

よって、

- ・ M は H よりイオン化傾向が $E_R [\text{V}]$ だけ小さい。
- ・ 標準水素電極に比べ、還元反応 ($M^{n+} + ne^- \rightarrow M$) が起こりやすい。
- ・ M は H の酸化剤（電子受容体）、H は M の還元剤（電子供与体）である。
- ・ M を正極、H を負極とする電池ができる。

となる。



見方 2

$E_R > 0$ であるほど、 $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ の反応が起こりやすく、
 $E_R < 0$ であるほど、 $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ の反応が起こりにくいことから、
 E_R は、水素電極を基準にした各電極の還元反応力の指標であり、還元電位と呼ばれる。
 電極電位（還元電位） E_R を用いて酸化還元反応の方向性を決めることができる。

たとえば、

$Cu + Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Zn$ が正しいのか、 $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ が正しいのかについては、
 $Cu + Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Zn$ の場合

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ と $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ の組み合わせであり、

①より、 $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ の反応推進力は、 -0.76 V

②より、 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ の反応推進力は、 -0.34 V

よって、

全体の還元反応推進力は、 $-0.76 + (-0.34) = -1.1 < 0$ より、反応方向は正しくない。

あるいは、

全体の還元反応推進力が負だから、反応の向きは $Cu + Zn^{2+} \leftarrow Cu^{2+} + Zn$ である。

$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ の場合

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ と $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ の組み合わせであり、

①より、 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ の推進力は、 $-(-0.76) = 0.76\text{ V}$

②より、 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ の推進力は、 0.34 V

よって、全体の還元反応推進力は、 $0.76 + 0.34 = 1.1 > 0$ より、反応方向は正しい。

また、この 1.1 V は、 Cu と Zn の半電池をつないだ電池がもつ最大電圧、

すなわち起電力である。

補足

$M \rightleftharpoons M^{n+} + ne^- + E_0[\text{V}]$ で定義される電位 E_0 を酸化電位と呼ぶ。

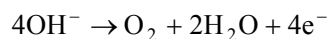
149. 燃料電池

水の電気分解反応と燃料電池の反応をまとめて簡単に覚える方法

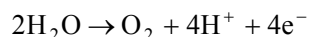
水の電気分解の陽極 (anode) の反応と燃料電池の正極 (cathode) の反応

水の電気分解の陽極 (anode) の反応

液性が塩基性るとき



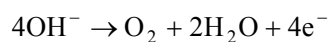
液性が中性または酸性るとき



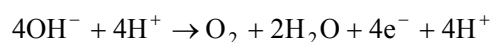
覚え方のコツ

この反応のいずれかを覚えれば、もう片方は、簡単に導ける。

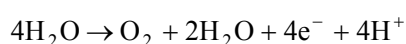
$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ から $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ への簡単な変換の仕方



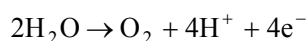
↓ 両辺に 4H^+ を加える。



↓ OH^- を H^+ で中和する。



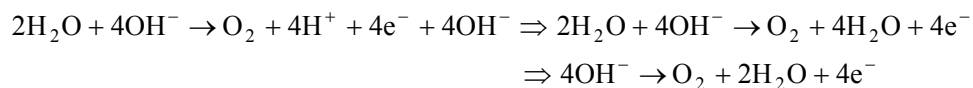
↓



$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ から $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ への簡単な変換の仕方

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の両辺に 4OH^- を加え、

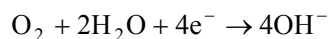
上の場合と同様の操作を行えばよい。



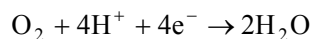
燃料電池の正極 (cathode) の反応

水の電気分解の陽極の反応の逆反応だから、

液性が塩基性るとき



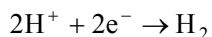
液性が中性または酸性るとき



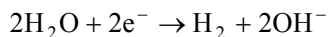
水の電気分解の陰極 (cathode) の反応と燃料電池の負極 (anode) の反応

水の電気分解の陰極 (cathode) の反応

液性が酸性のとき

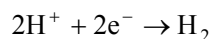
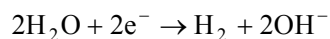


液性が中性または塩基性のとき



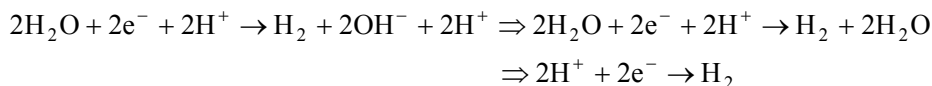
覚え方のコツ

この反応のいずれかを覚えれば、もう片方は、簡単に導ける。

 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ から $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ への簡単な変換の仕方
↓両辺に 2OH^- を加える。↓ H^+ を OH^- で中和する。
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ から $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ への簡単な変換の仕方

 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ の両辺に 2H^+ を加え、

上の場合と同様の操作を行えばよい。



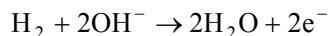
燃料電池の負極 (anode) の反応

水の電気分解の陰極の反応の逆反応だから、

液性が酸性のとき

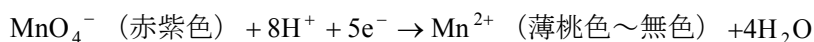


液性が中性または塩基性のとき

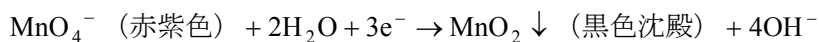


150. 酸化還元反応の反応式

硫酸酸性下の半反応式



中・塩基性下の半反応式

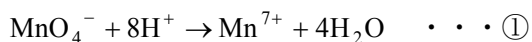


解説

MnO_4^- は金属元素と非金属元素からなるイオンだから、
マンガンイオン Mn^{7+} と酸化物イオン O^{2-} がイオン結合している。

硫酸酸性下

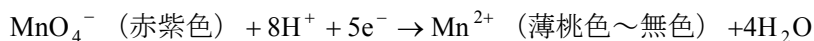
H^+ が十分存在するので、 Mn^{7+} とイオン結合している O^{2-} 全部が H^+ と結合し、
一気に H_2O となって、 Mn^{7+} から離れる。



Mn^{7+} は水中で最も安定な Mn^{2+} に戻ろうとし、還元剤から電子を奪い取る。



①+②より、

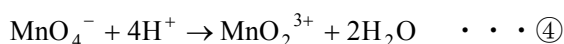
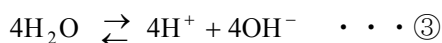


中・塩基性下

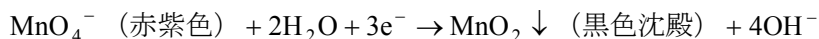
H^+ (H_2O の電離由来) の濃度が非常に小さいので、

Mn^{7+} とイオン結合している O^{2-} が少しずつ H_2O となって Mn^{7+} から離れていく。

この過程で、水に不溶な MnO_2 が生成蓄積し、沈殿する。



③+④+⑤より、



151. 陽イオン交換膜法

(3)

陰極の反応： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ より、毎分 x mol の e^- を通電すると、 x mol の H_2O が反応し、 OH^- が x mol の生成するから、

$$\text{毎分できる水（溶媒）の質量} = 10 - \frac{18x}{1000} \text{ kg}$$

$$\text{毎分できる } \text{OH}^- \text{ の物質質量} = x \text{ mol}$$

$$\text{よって、毎分得られる水酸化ナトリウムの質量モル濃度} = \frac{x}{10 - \frac{18x}{1000}} \text{ mol/kg}$$

$$\text{ここで、} \frac{x}{10 - \frac{18x}{1000}} = 5.00 \text{ より、} x = 50.0 - 0.090x \quad \therefore x = \frac{5000}{109}$$

よって、毎分 $\frac{5000}{109}$ mol の電子を通電すればよい。このときの電流を y A とすると、毎分通電する電子の物質質量は y を使って $\frac{60y}{96500}$ mol と表せるから、

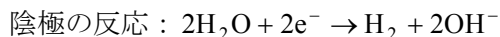
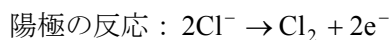
$$\frac{60y}{96500} = \frac{5000}{109}$$

$$y \approx 7.377 \times 10^4$$

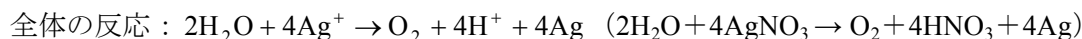
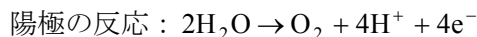
よって、 7.38×10^4 A ……(答)

152. 直列と並列回路の電解

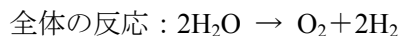
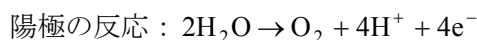
電解槽 A の反応



電解槽 B の反応



電解槽 C の反応



(1)

回路を流れた全電気量回路 I を流れる電流と回路 II を流れる電流の和が $5.00\text{A} = 5.00\text{C/s}$ だから、

回路 I を流れた電気量と回路 II を流れた電気量の和は

$$5.00\text{C/s} \times (64 \times 60 + 20)\text{s} = 1.93 \times 10^4\text{C} \quad \dots \textcircled{1}$$

回路 II に流れた電気量電解槽 B で陰極の質量が 5.40g 増加したことから求められる。電解槽 B の陰極の反応 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ より、 1mol の e^- が流れることにより、 1mol の Ag が陰極に析出する。換言すれば、流れた電気量が $9.65 \times 10^4\text{C}$ のとき陰極の質量が 108g 増加する。

よって、回路 II を流れた電気量は、

$$9.65 \times 10^4\text{C} \times \frac{5.40}{108} = 0.4825 \times 10^4\text{C} \quad \dots \textcircled{2}$$

回路 I を流れた電気量

①－②より

$$1.93 \times 10^4 - 0.4825 \times 10^4 = 1.4475 \times 10^4\text{C}$$

有効数字 3 桁より、

回路 I を流れた電気量： $1.45 \times 10^4\text{C}$ \dots (答)回路 II を流れた電気量： $0.483 \times 10^4\text{C}$ \dots (答)

(2)

(a)

NaOH

(b)

陰極の反応： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ これと Na^+ より、1mol の e^- が流れることにより、1mol の NaOH が生成する。換言すれば、流れた電気量が $9.65 \times 10^4 \text{C}$ のとき NaOH が 40g 生成する。回路 I を流れた電気量が $1.4475 \times 10^4 \text{C}$ だから、

生成した NaOH の質量は、

$$40\text{g} \times \frac{1.4475 \times 10^4}{9.65 \times 10^4} = 6.0\text{g} \quad \dots \text{(答)}$$

(3)

 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ より、2mol の e^- が流れることにより、1mol の H_2 が発生する。換言すれば、流れた電気量が $2 \times 9.65 \times 10^4 \text{C}$ のとき標準状態で 22.4L の H_2 が発生する。よって、発生した H_2 の体積は標準状態で、

$$22.4\text{L} \times \frac{0.4825 \times 10^4}{2 \times 9.65 \times 10^4} = 0.56\text{L} \quad \dots \text{(答)}$$

(4)

陽極の反応： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ より、1mol の e^- が流れることにより、1mol の H^+ (H_3O^+) が生じる。換言すれば、流れた電気量が $9.65 \times 10^4 \text{C}$ のとき 1mol の H^+ (H_3O^+) が生じる。よって、生じた H^+ (H_3O^+) の物質量は、

$$1\text{mol} \times \frac{0.4825 \times 10^4}{9.65 \times 10^4} = 5.00 \times 10^{-2} \text{mol}$$

溶液の体積が $250\text{mL} = 0.25\text{L}$ だから、

$$[\text{H}^+] = \frac{5.00 \times 10^{-2}}{0.25} = 2.0 \times 10^{-1} \text{mol/L}$$

よって、

$$\text{pH} = -\log(2.0 \times 10^{-1}) = 1 - \log 2.0 = 0.70 \quad \dots \text{(答)}$$