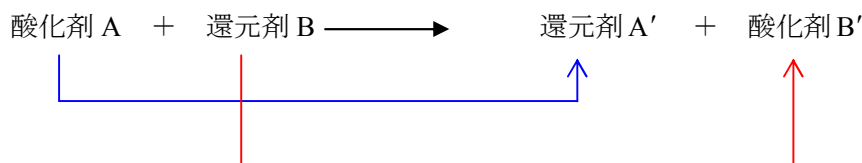


9. 酸化・還元と電池・電気分解

139. 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

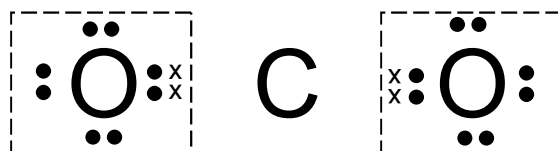
共有電子対を引き込んだ原子（電気陰性度が大きい方の原子）は，共有結合相手の原子（電気陰性度が小さい方の原子）から電子を奪ったものと見なし，電気陰性度の大きい方の原子は相手原子から奪った電子の数だけ酸化数が負に，電気陰性度の小さい方の原子は相手原子に奪われた電子の数だけ酸化数が正にする。たとえば，CO₂ の場合，

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。

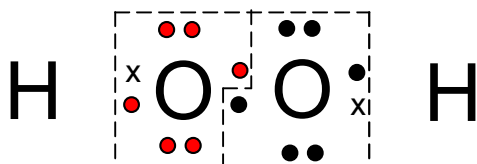
よって，C の 4 個の価電子（下図 x）がすべて O に奪われたものとみなし，

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。

140. 酸化還元反応と酸化剤・還元剤

酸化数の変化から判断すればよいが、次のことを知っておくと便利である。

酸化還元反応でない化学反応

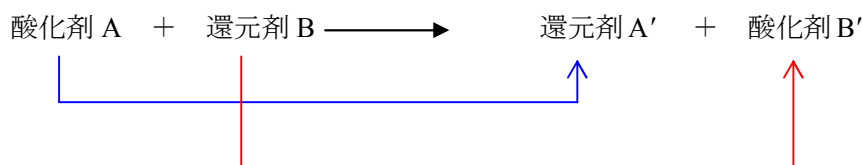
酸塩基反応・弱酸遊離反応・弱塩基遊離反応・沈殿反応

(カ) は硝酸 HNO_3 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

単体が反応または生成する反応

よって、(ア) と (オ) は酸化還元反応である。

141. 酸化剤と還元剤**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

142. 酸化還元滴定**酸化還元の公式**

ある酸化剤 1 個が受け取る電子の数をその酸化剤の価数

ある還元剤 1 個が放出する電子の数をその還元剤の価数

とすると、中和の公式と同じ関係式が成り立つ。

すなわち、**酸化剤の価数 × 酸化剤の物質質量 = 還元剤の価数 × 還元剤の物質質量**

(3)

還元剤の価数は、 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ より、2 価

酸化剤の価数は、 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ より、5 価

よって、求めるモル濃度を $C \text{ mol/L}$ とすると、

$$2 \text{ 価} \times \frac{C}{20} \text{ mol/L} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} = 5 \text{ 価} \times 0.0200 \text{ mol/L} \times \frac{14.00}{1000} \text{ L} \text{ より、} C = 1.40$$

ゆえに、 1.40 mol/L

143. 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、化学的に不活性な状態になる。

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。

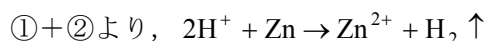
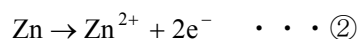
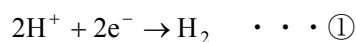
希酸としての反応（希塩酸や希硫酸と同じイオン反応）

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。

反応はイオン化傾向が H より大きい金属で起こる。

例

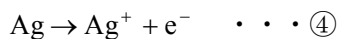


酸化剤としての反応

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。

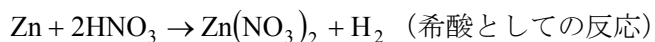
例



以上より、希硝酸はイオン化傾向が H より大きい金属に対しては、

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）を起こすことになる。



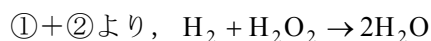
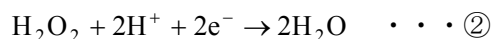
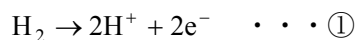
また、希酸としての反応で生成した H_2 は、還元剤として作用し、

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気体も生成する。

144. 電池

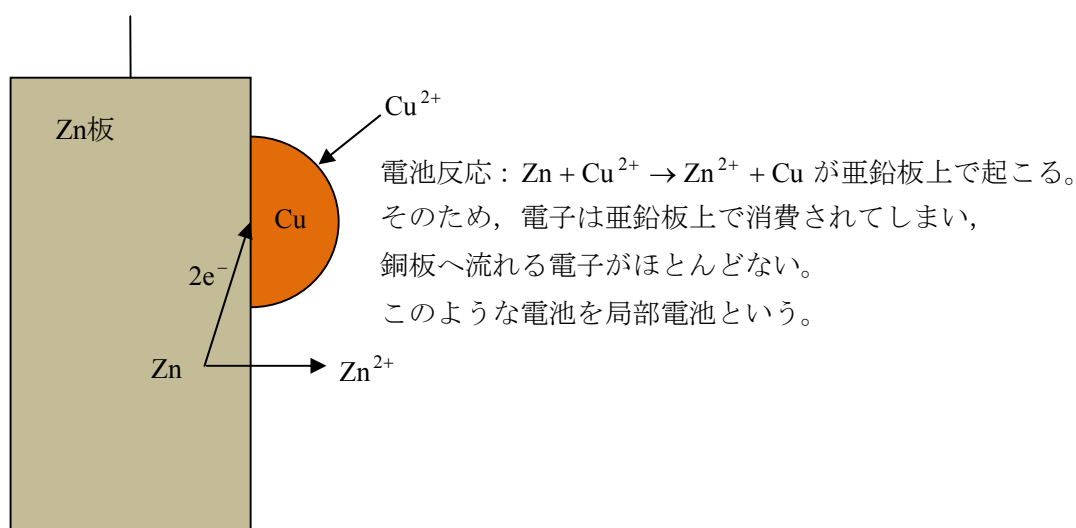
(2)



(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。

(片寄って存在する状態から一様に存在する状態へ向かうのが自然の変化である。)

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、電子の数に片寄りが生じる(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のになる 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。

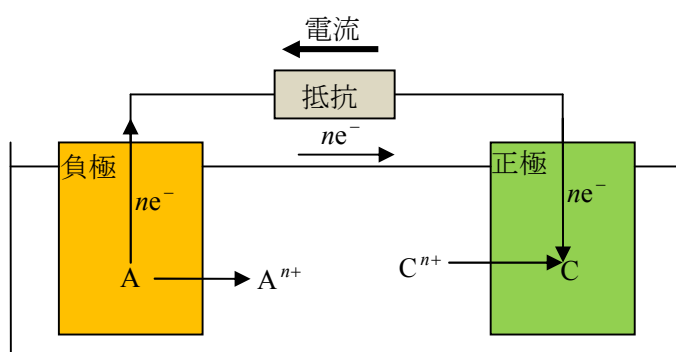
還元反応により電子を消費する極 (電流が流れ出す極) を正極 (+極)、
酸化反応により電子を生産する極 (電流が流れ込む極) を負極 (-極)、
両極間の電位差 (電圧) の最大値を起電力という。

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 ($A \rightarrow A^{n+} + ne^{-}$)

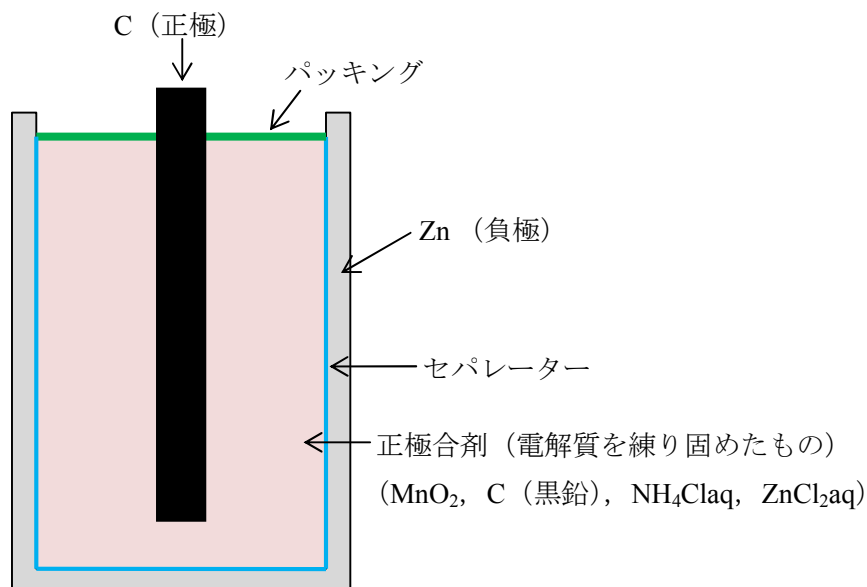
全体の反応 (酸化還元反応): $A + C^{n+} \rightarrow A^{n+} + C$



145. マンガン乾電池

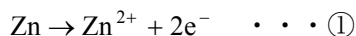
マンガン乾電池 (ルクレランシェ電池)

電池の電解液をデンプンなどで練り固めた携帯型実用電池を乾電池という。

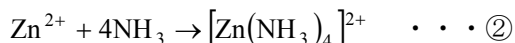


負極物質 Zn の反応

亜鉛筒が負極となり、Zn が溶けて (酸化されて) Zn^{2+} になる。



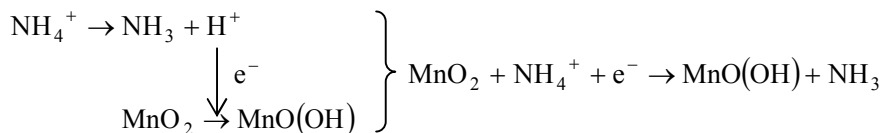
Zn^{2+} はセパレーターを通過し、正極で生じた NH_3 と反応して錯イオンになる。
錯イオンは非常に安定なので、逆向きの反応はほとんど起こらない。



こうして、 Zn^{2+} が錯イオンに変化するため、 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ が安定に進行する。

正極物質の反応

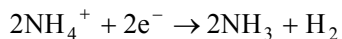
正極では減極剤を兼ねる MnO_2 が還元され、このとき NH_4^+ から NH_3 が生じる。



正極の反応はよくわかっていないので、覚える必要はない。

補足

MnO_2 がないと、 H^+ が還元され H_2 が生じるため、電池の分極が起こってしまう。



146. 鉛蓄電池

(2)

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

5.00A で 5 時間 21 分 40 秒通電したから、

移動した e^- の電気量は、 $5.00C/s \times (5 \times 60 \times 60 + 21 \times 60 + 40)s = 9.65 \times 10^4 C$ よって、 e^- の物質量は 1.00mol

正極の質量変化

反応式： $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ より、 e^- が 2mol 流れると 1 mol の PbO_2 が 1 mol の $PbSO_4$ に変化するから、 $PbSO_4 - PbO_2 = SO_2$ より、正極では 1mol の SO_2 の質量分、すなわち 64.0g 増加する。流れた e^- は 1.00mol だから、正極の質量の増加は 32.0g ……(答)

負極の質量変化

負極では 1mol の SO_4 が増加するから、負極で増加する質量は正極で増加する質量の $\frac{SO_4 \text{ のモル質量}}{SO_2 \text{ のモル質量}} = \frac{96}{64} = \frac{3}{2}$ である。よって、負極の質量の増加は $32.0 \times \frac{3}{2} = 48.0 g$ ……(答)

(3)

 $2e^-$ とメモしておくとう便利全体の反応式： $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{2e^-} PbSO_4 + 2H_2O$ および流れた e^- が 1.0mol より、電解液中では H_2SO_4 が 1mol (98.0g) 消費され、 H_2O が 1mol (18.0g) 生成したことになる。

したがって、

放電後の希硫酸の質量 = $1000 + (-98 + 18) = 920 g$ 放電後の H_2SO_4 の質量 = $1000 \times \frac{38.0}{100} - 98.0 = 282 g$ よって、放電後の希硫酸の濃度 = $\frac{282}{920} \times 100 \approx 30.65 \therefore 30.7\% \dots\dots$ (答)

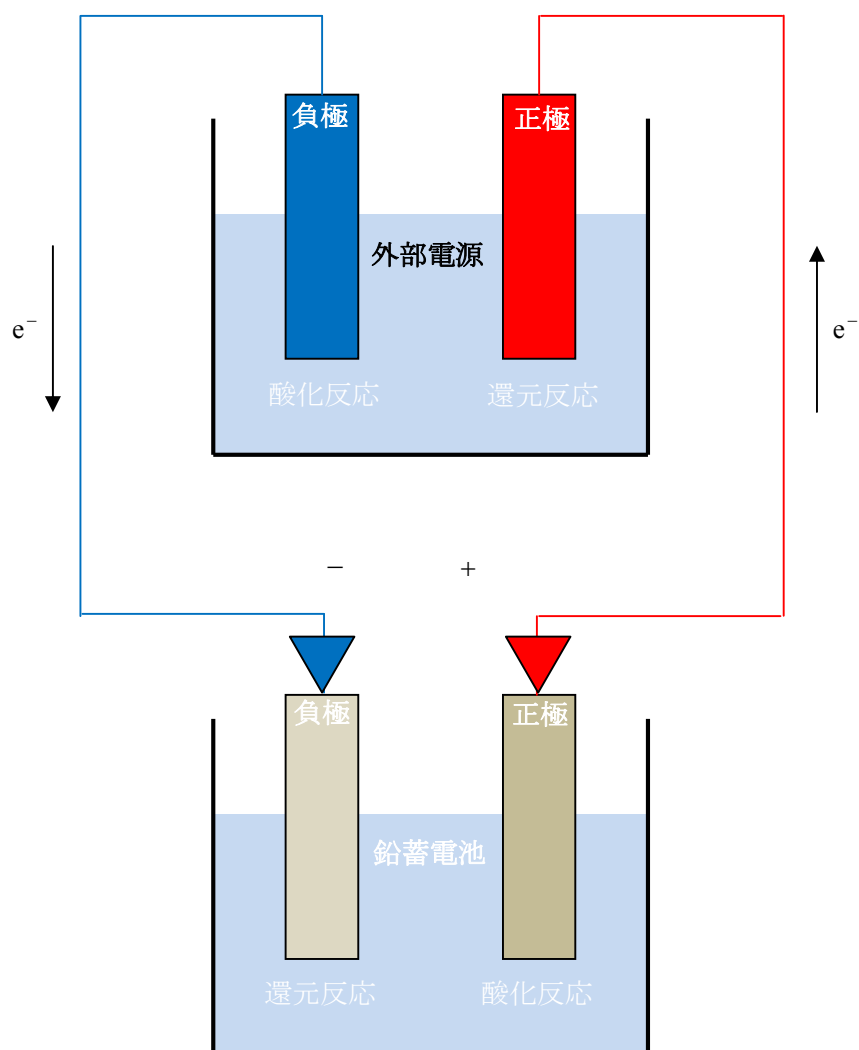
(4)

放電のとき、負極は酸化反応、正極では還元反応が起こる。

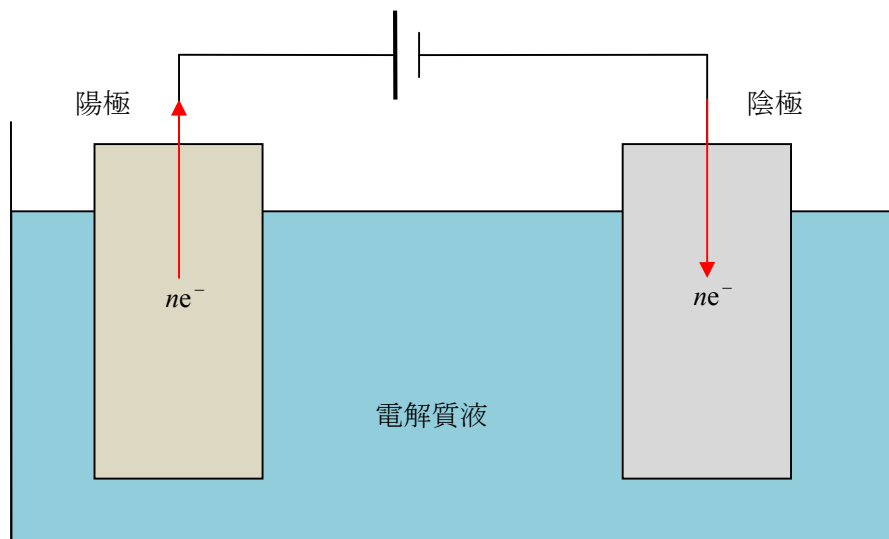
したがって、起電力を回復するためには、負極で酸化、正極で還元反応を起こせばよい。

つまり、外部直流電源の+端子を鉛蓄電池の正極に、

外部直流電源の-端子を鉛蓄電池の負極につなげばよい。

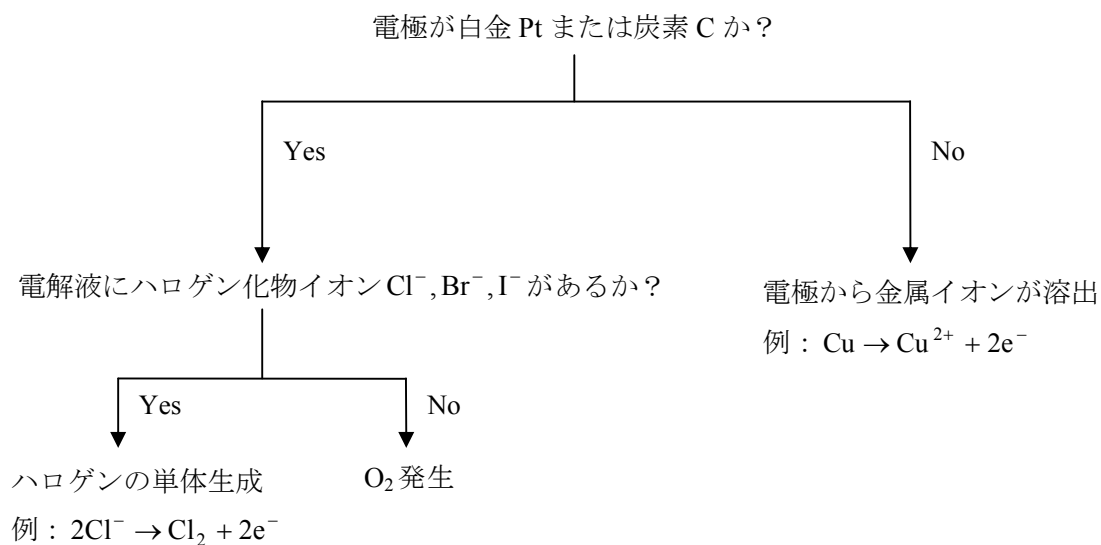


147. 直列の電解槽の電解 電気分解における陽極と陰極の反応



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。

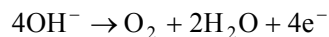
A. 陽極の反応：酸化反応



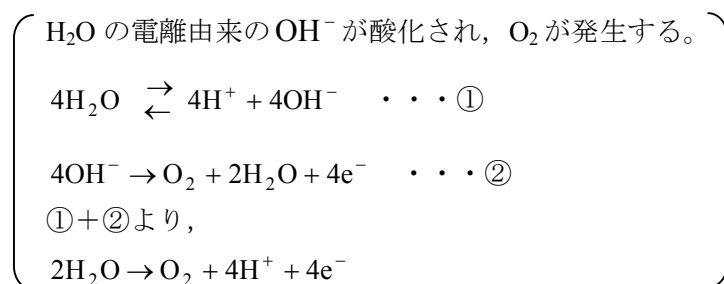
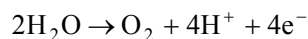
酸素発生の化学反応式と電解質液の液性

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

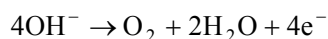


液性が中性または酸性するとき

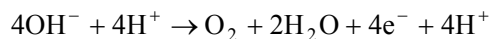


補足

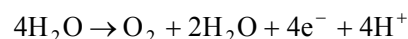
$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ から $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ への簡単な変換の仕方



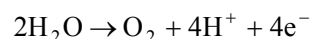
↓ 両辺に 4H^+ を加える。



↓ OH^- を H^+ で中和する。



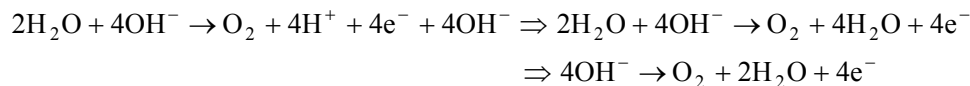
↓



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。



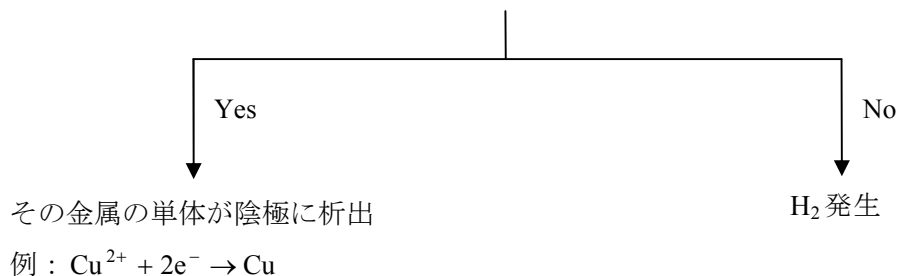
酸素発生の逆反応は燃料電池の正極の反応である。

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、

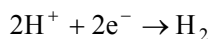
Zn^{2+} の濃度が大きいと、Zn が圧倒的に多く析出するが、

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。

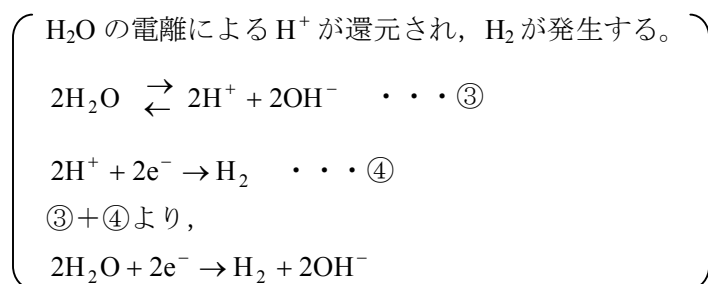
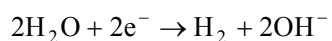
問題文で、Zn などイオン化傾向が中くらいの金属の析出について何も触れていなければ、それらの金属の単体の析出は無視してよい。

水素発生 of 化学反応式と電解質液の液性

液性が酸性のとき

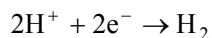


液性が中性または塩基性のとき



補足

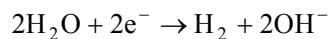
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ から $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ への変換の仕方



↓両辺に 2OH^- を加える。



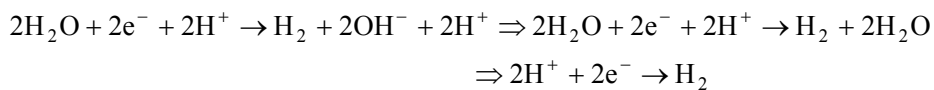
↓ H^+ を OH^- で中和する。



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。

148. 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、生分解性有機物による汚染度がわかる。一般には、試料水を 20°C, 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、おもな被酸化物質は有機物なので、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、有機物の種類と濃度、酸化反応条件の影響を受ける。

(c), (d)**酸化還元の公式**

ある酸化剤 1 個が受け取る電子の数をその酸化剤の価数

ある還元剤 1 個が放出する電子の数をその還元剤の価数

とすると、中和の公式と同じ関係式が成り立つ。

すなわち、**酸化剤の価数 × 酸化剤の物質質量 = 還元剤の価数 × 還元剤の物質質量**

有機物の酸化で $x \text{ mol}$ の KMnO_4 が消費されたとすると、

シュウ酸の酸化に消費された KMnO_4 の物質質量は $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} - x \text{ mol}$

KMnO_4 と反応したシュウ酸の物質質量は $12.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \frac{3.00}{1000} \text{ L} = 3.75 \times 10^{-5} \text{ mol}$ …… (c)

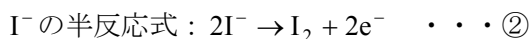
酸化剤 KMnO_4 の価数は 5, 還元剤シュウ酸の価数は 2

よって、 $5 \text{ 価} \times \left(5.00 \times 10^{-3} \times \frac{10}{1000} - x \right) \text{ mol} = 2 \text{ 価} \times 3.75 \times 10^{-5} \text{ mol}$ より、 $x = 3.50 \times 10^{-5}$

ゆえに、有機物の酸化で消費された KMnO_4 の物質質量は $3.50 \times 10^{-5} \text{ mol}$ …… (d)

149. ヨウ素滴定

(1)

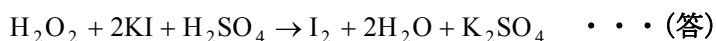


①+②より,



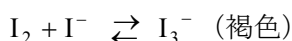
酸化還元反応式はこれでよいが,

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

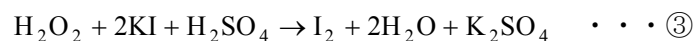
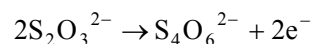
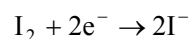
ベンゼンに溶かしたとき

赤色

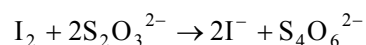
エタノールに溶かしたとき

褐色

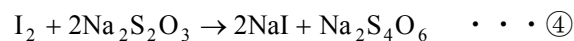
(3)

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 を I⁻ に還元する。

より,



よって,

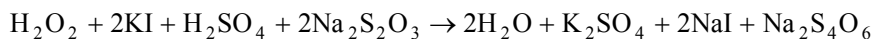


したがって、一連の反応は、

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、



(イオン反応式にすると、 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)

チオ硫酸ナトリウムの物質量 = $0.10 \text{ mol/L} \times \frac{12.0}{1000} \text{ L} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 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 = $\frac{0.60 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\frac{10}{1000} \text{ L}} = 0.060 \text{ mol/L} \quad \dots \text{(答)}$

(4)

滴定に要したチオ硫酸ナトリウムの物質量は

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量で決まる。

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

一方、生成するヨウ素の物質量は、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、過酸化水素の物質量で決まる。よって、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。

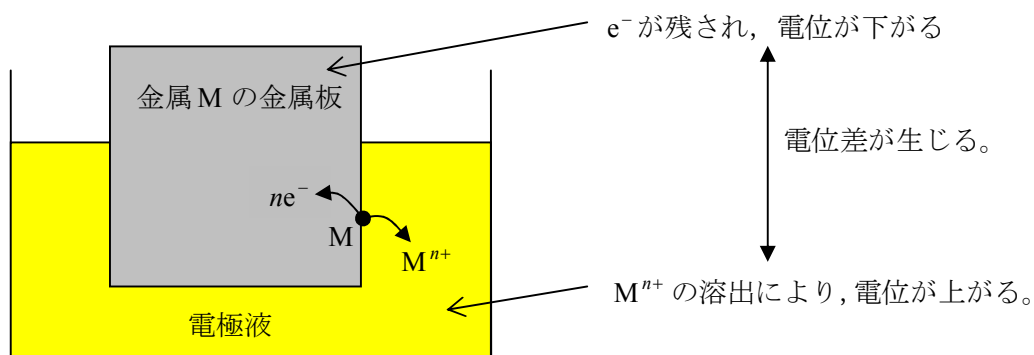
ゆえに、チオ硫酸ナトリウムの体積も変わらない。

150. 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、その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

構成が同じ半電池であっても、電極液の濃度が大きく異なると、

$\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^{n+}(\text{溶液}) + n\text{e}^{-}(\text{金属板})$ の平衡の片寄り方が違ってくるので、

それらをつなぐことで電池にすることができる。これ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

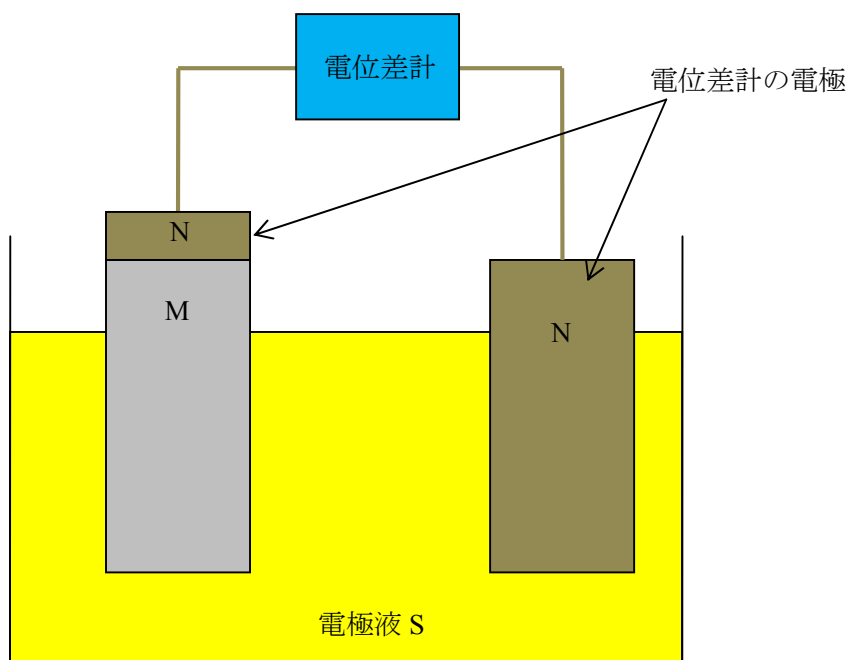
電極液：硝酸銀水溶液（負極 0.1mol/L，正極 1.0mol/L）

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。



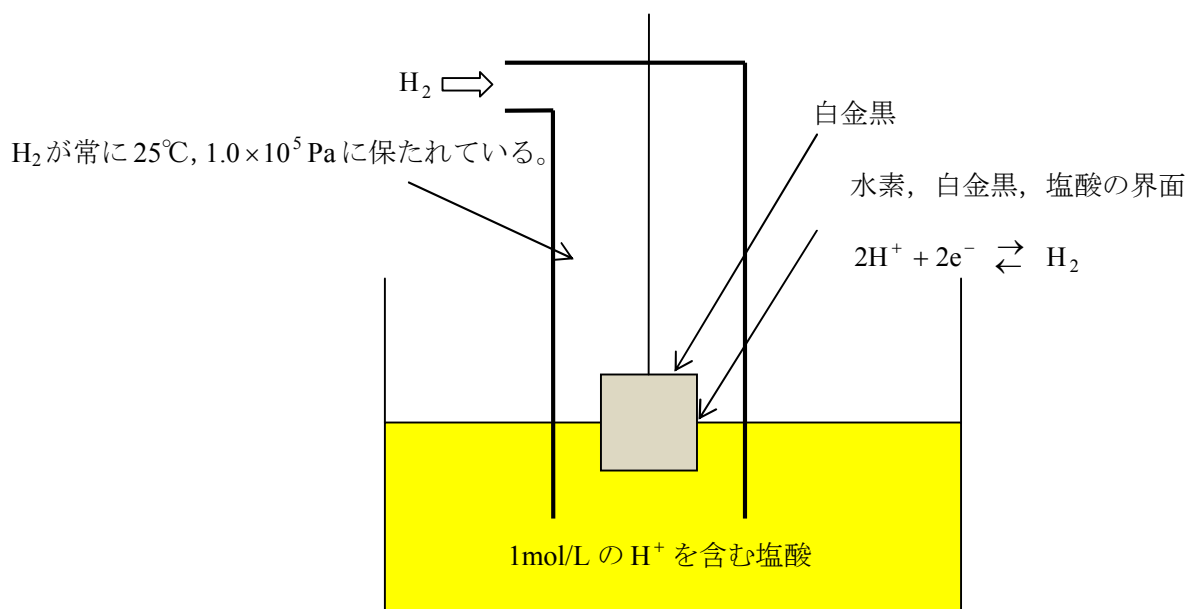
回路の導線も金属 N とし、電流がこの閉回路を流れているとき、電極液 S に対する電極 M と電極 N の電位をそれぞれ V_{SM} 、 V_{SN} 、金属 M と金属 N の接触部分の金属 M に対する金属 N の電位（接触電位）を V_{MN} 、電位差計で測定した電位差を V とすると、 $V = V_{SM} + V_{MN} - V_{SN}$ が成り立つ。一般に、金属間の接触電位差 V_{MN} は、電極と電極液の間の電位差に比べて小さいから、 $V = V_{SM} + V_{MN} - V_{SN} \approx V_{SM} - V_{SN}$ となる。よって、電位差計で測定したのは半電池の電極と電位差計の電極の電位差であり、半電池の起電力ではない。ゆえに、電位差計で半電池の起電力を測定することはできない。

基準電極との電位差を測定することで半電池の起電力を比較することは可能

ならば、ある半電池の電極を基準 (0 ボルト) とし、半電池の起電力を相対的に表せばよい。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気的に連結させるために用いる装置のことをいう。

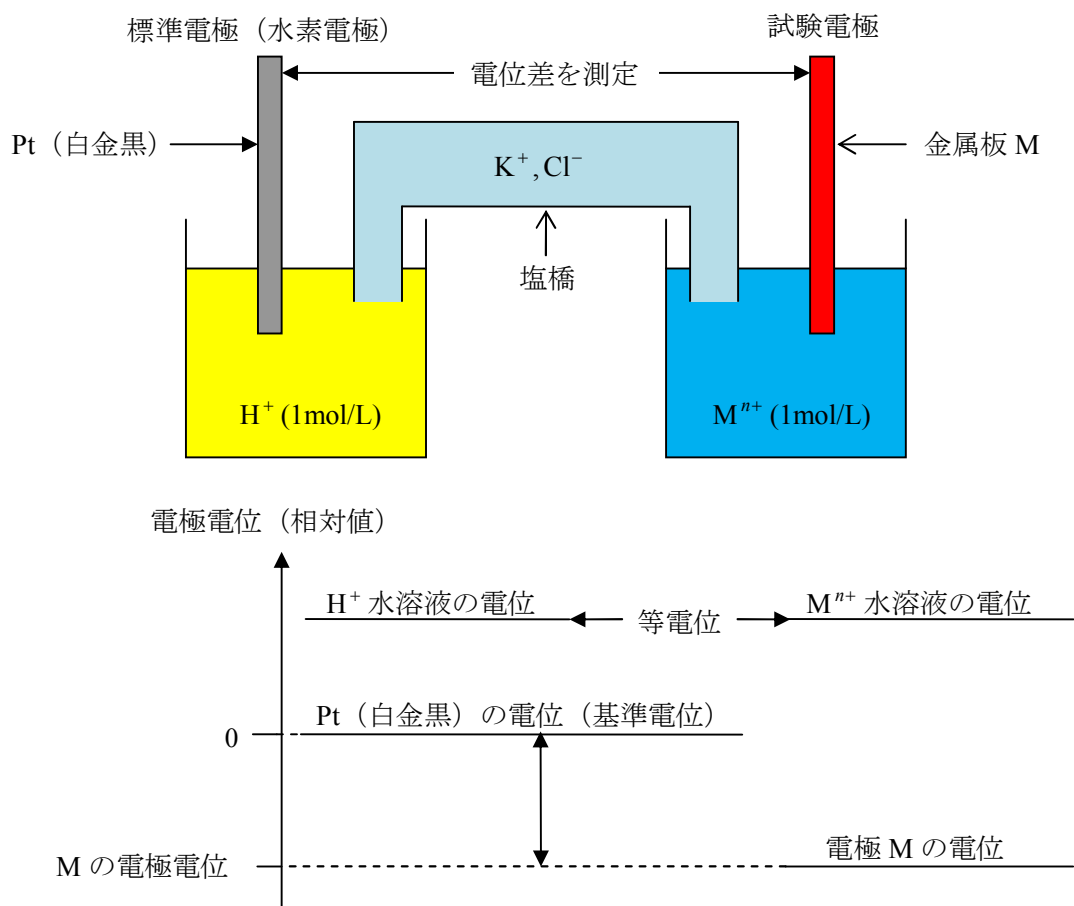
水溶液中の電流は陽イオンの陰極への、陰イオンの陽極への移動により生じる。

これらのイオンは水和しており（水和イオン）、水の抵抗を受けながら移動する。

このときの水和イオンの移動のしやすさは、水和イオンの大きさと電荷密度による。

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仕切っただけの場合、陽イオンと陰イオンの移動速度の大きさの差が顕著に異なると、素焼き板をはさんで電極液間に電位差が生じ、電極電位を正確に測定できない。

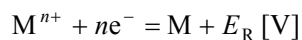
しかし、たとえばKClのように、陽イオン K^+ と陰イオン Cl^- の移動のしやすさがほぼ等しい塩の水溶液をゼラチンや寒天で固め、それを塩橋に用いれば、 K^+ と Cl^- が電流の担体となるので、電極液間の電位差をほぼなくすることができる。



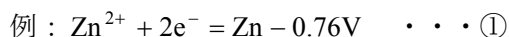
電極電位の見方

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 [V] とすると、



$E_R < 0$ の場合

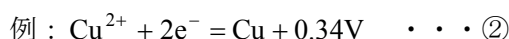


試験電極 M の電位が水素電極の電位より小さい場合であり、
水素電極より負の電荷を帯びやすいことを意味する。

よって、以下のことが言える。

- ・ M は H よりイオン化傾向が E_R [V] だけ大きい。
- ・ 標準水素電極より還元反応 ($M^{n+} + ne^- \rightarrow M$) が起こりにくい。
- ・ M を負極、H を正極とする電池ができる。

$E_R > 0$ の場合



試験電極 M の電位が水素電極の電位より大きい場合であり、
水素電極より正の電荷を帯びやすいことを意味する。

よって、以下のことが言える。

- ・ M は H よりイオン化傾向が E_R [V] だけ小さい。
- ・ 標準水素電極より還元反応 ($M^{n+} + ne^- \rightarrow M$) が起こりやすい。
- ・ M を正極、H を負極とする電池ができる。

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。

したがって、 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、 $-0.76 + (-0.34) = -1.1V < 0$ となり、

反応方向は正しくない。

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

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

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

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

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

また、 1.1 V は、 Cu と Zn の半電池をつないだ電池の最大電圧、すなわち起電力である。

補足

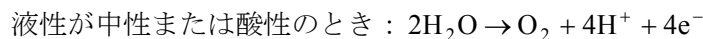
$\text{M} = \text{M}^{n+} + n\text{e}^- + E_0 [\text{V}]$ で定義される電位 E_0 を酸化電位と呼ぶ。

151. 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

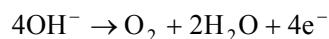
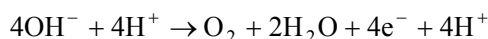
水の電気分解の陽極の反応と燃料電池の正極の反応

水の電気分解の陽極の反応

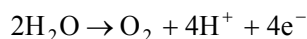


覚え方のコツ

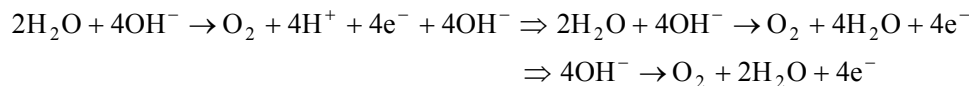
この反応のいずれかを覚えれば、もう片方は、簡単に導ける。

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

↓

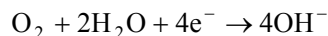
 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ から $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ への簡単な変換の仕方 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の両辺に 4OH^- を加え、

上の場合と同様の操作を行えばよい。

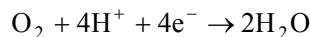
**燃料電池の正極の反応**

水の電気分解の陽極の反応の逆反応だから、

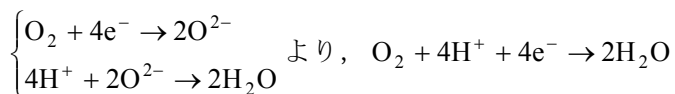
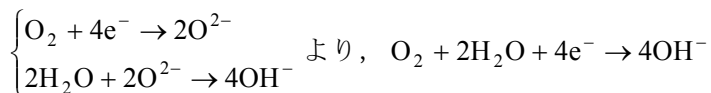
液性が塩基性のとき



液性が中性または酸性のとき

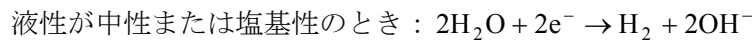
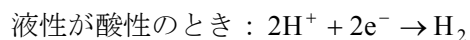


補足



水の電気分解の陰極の反応と燃料電池の負極の反応

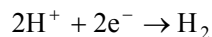
水の電気分解の陰極の反応



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。

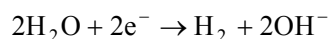
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ から $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ への簡単な変換の仕方



↓両辺に 2OH^- を加える。



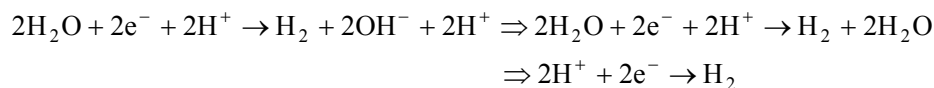
↓ H^+ を OH^- で中和する。



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



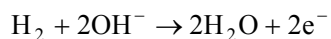
燃料電池の負極の反応

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



152. 酸化還元反応

(2)

純度 100% の FeS 1.0g から得られる還元剤 Fe^{2+} の物質量は $\frac{1.0}{55.8 + 32.1} = \frac{1}{87.9} \text{ mol}$ ……①

1.0g の FeS 試薬から得られた Fe^{2+} の物質量を $x \text{ mol}$ とする。

還元剤 Fe^{2+} は, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ より, 1 価の還元剤

酸化剤 KMnO_4 は, $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ より, 5 価の還元剤

$x \text{ mol}$ の Fe^{2+} を酸化した KMnO_4 の物質量は $\frac{1.6}{158.0} \text{ mol} \times \frac{5.4 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = \frac{1.6 \times 5.4}{158.0 \times 25} \text{ mol}$

よって, 酸化還元反応の公式より, $1 \text{ 価} \times x \text{ mol} = 5 \text{ 価} \times \frac{1.6 \times 5.4}{158.0 \times 25} \text{ mol}$

ゆえに, 1.0g の FeS 試薬から得られた Fe^{2+} の物質量は $\frac{8 \times 5.4}{158.0 \times 25} \text{ mol}$ ……②

①, ②より, FeS 試薬の純度は $\frac{\frac{8.0 \times 5.4}{158.0 \times 25} \text{ mol}}{\frac{1}{87.9} \text{ mol}} \times 100\% \approx 96.1\%$

よって, 96%

153. ニッケル・カドミウム電池

負極: $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$ ($\text{Cd}(\text{OH})_2$ は負極に析出)

$2\text{e}^- \updownarrow 2\text{OH}^-$ (電解液中の正味の KOH の物質量は変化しない)

正極: $2\text{NiO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$ ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ は正極に析出)

より, 流れた e^- が 1mol のとき,

電解液の H_2O が 1mol, すなわち 18.0g 減少する。

正極の質量は 1mol の H の質量分, すなわち 1.0g 増加する。

流れた e^- は $\frac{0.600 \text{ C/s} \times (8 \times 3600 + 120 + 30) \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C}} = 0.18 \text{ mol}$ だから,

放電後の電解液の質量は, $1.21 \text{ g/mL} \times 80.0 \text{ mL} - 0.18 \times 18 \text{ g} = 93.56 \text{ g}$ より, 93.6g

放電後の正極の質量は, $9.20 \text{ g} + 0.18 \times 1.00 \text{ g}$ より, 9.38g

154. 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、

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

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

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

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

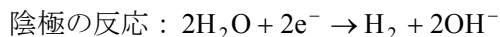
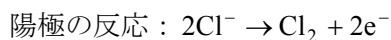
よって、毎分 $\frac{5000}{109}$ mol の電子を通電すればよい。このときの電流を y A とすると、毎分通電する電子の物質質量は y を使って $\frac{60y}{96500}$ mol と表せるから、

$$\frac{60y}{96500} = \frac{5000}{109} \quad \therefore y \approx 7.377 \times 10^4$$

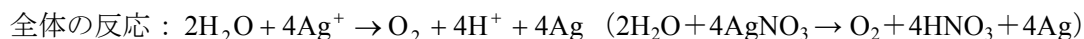
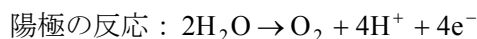
ゆえに、 7.38×10^4 A …… (答)

155. 並列回路を含む電気分解

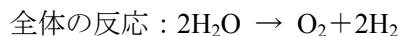
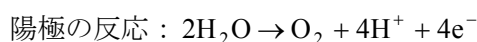
電解槽 A の反応



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： $1.45 \times 10^4\text{C}$

回路 II を流れた電気量： $0.483 \times 10^4\text{C}$

(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、

$$\text{生成した NaOH の質量は } 40\text{g} \times \frac{1.4475 \times 10^4}{9.65 \times 10^4} = 6.0\text{g}$$

(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。

$$\text{よって、発生した } \text{H}_2 \text{ の体積は標準状態で、 } 22.4\text{L} \times \frac{0.4825 \times 10^4}{2 \times 9.65 \times 10^4} = 0.56\text{L}$$

(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。

$$\text{よって、生じた } \text{H}^+ \text{ (} \text{H}_3\text{O}^+ \text{) の物質量は、 } 1\text{mol} \times \frac{0.4825 \times 10^4}{9.65 \times 10^4} = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{溶液の体積が } 250\text{mL} = 0.25\text{L} \text{ だから、 } [\text{H}^+] = \frac{5.00 \times 10^{-2}}{0.25} = 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$\text{よって、 } \text{pH} = -\log(2.0 \times 10^{-1}) = 1 - \log 2.0 = 0.70$$