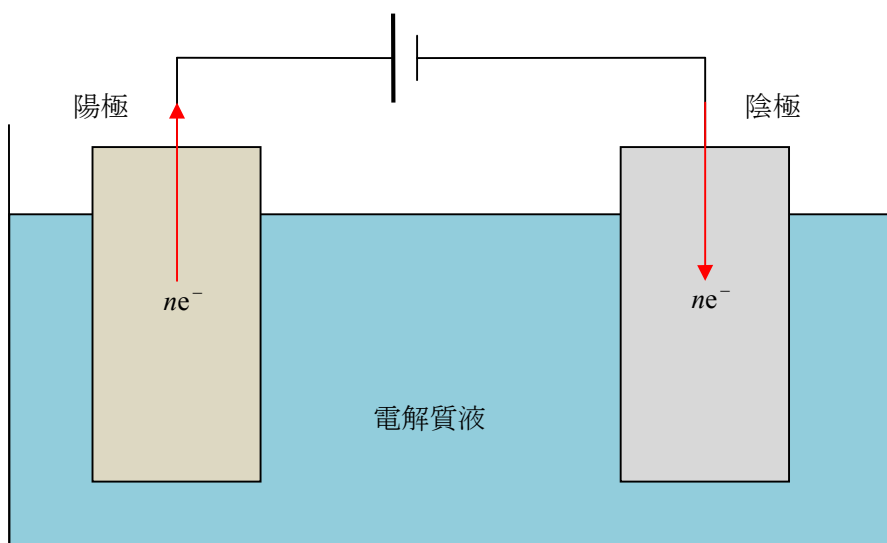
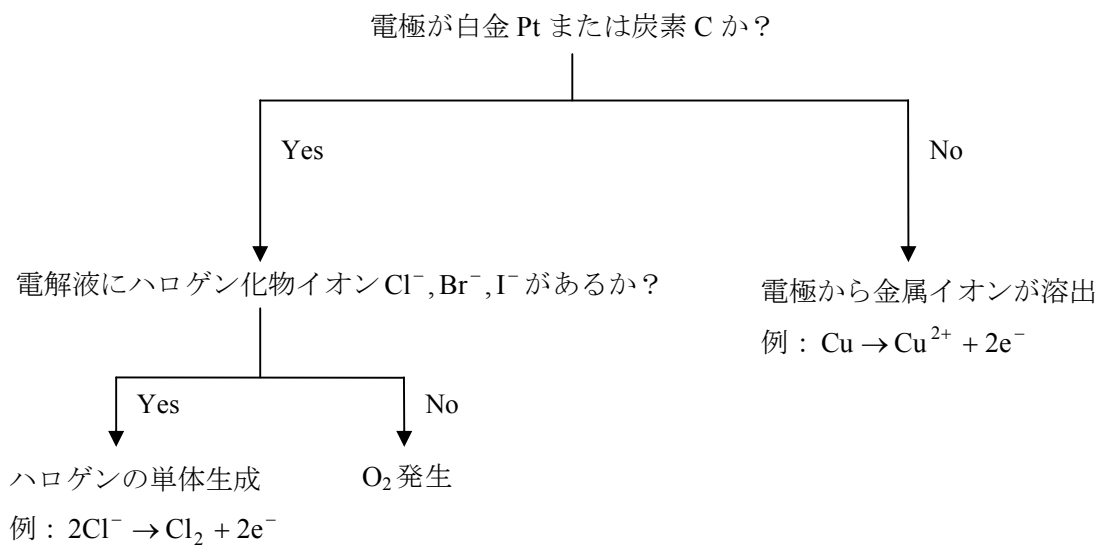


電気分解における陽極の反応と陰極の反応



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。

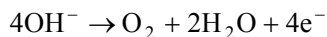
A. 陽極の反応：酸化反応



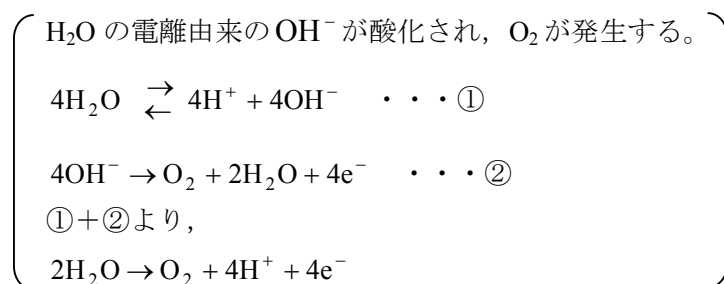
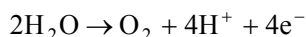
酸素発生の化学反応式と電解質液の液性

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

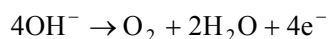


液性が中性または酸性するとき

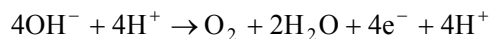


補足

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



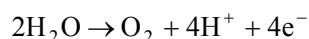
↓ 両辺に 4H^+ を加える。



↓ OH^- を H^+ で中和する。



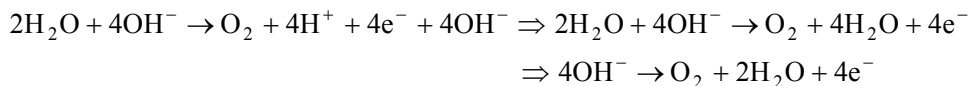
↓



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。

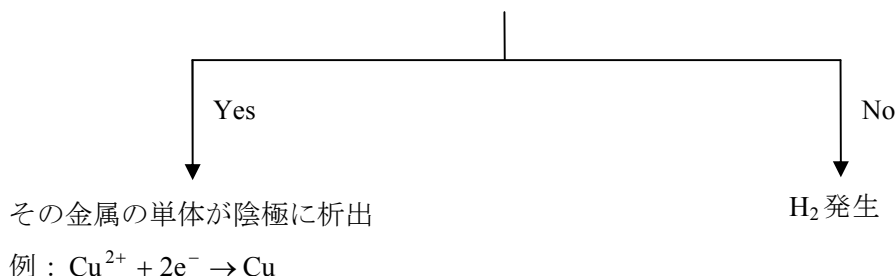
したがって, $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ か $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の

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

一般に、電極が水銀の場合を除き、下図のようになる。

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 が析出するが、

Zn^{2+} の濃度が小さいと、 H_2 が発生する。

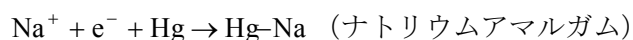
ただし、

ZnSO_4aq と Zn 電極, Ni^{2+} の水溶液と Ni 電極, Sn^{2+} の水溶液と Sn 電極の組み合わせでは、それぞれ Zn, Ni, Sn が析出する。ただし、電圧を高くすると水素も発生する。

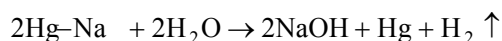
問題文で、Zn などイオン化傾向が中くらいの金属の析出について何も触れていなければ、それらの金属の単体の析出は無視してよい。

電極が水銀の場合

水銀は高融点の金属を除く多くの金属とアマルガムという合金をつくりやすいことと水素過電圧が大きいことから、これを陰極にすると水素が発生せずアマルガムができる。ただし、電圧を水素過電圧より大きくすると水素も発生する。



ちなみに、ナトリウムアマルガムを水と反応させると水酸化ナトリウム水溶液ができる。



塩化ナトリウム水溶液を電気分解して陰極でナトリウムアマルガムをつくり、これを水と反応させて高純度水酸化ナトリウムを得る方法を**水銀法**という。

日本における水酸化ナトリウム生産（ソーダ工業）は、水銀法は水俣病など水銀の環境汚染問題で、隔膜法は隔膜（石綿（アスベスト））の健康被害問題でいずれも姿を消し、イオン交換膜法でのみ行われているが、ヨーロッパでは水銀法によるソーダ工業が主である。

アマルガム

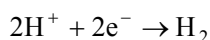
水銀と金属との合金の総称で、語源はやわらかい物質という意味のギリシア語 malabma
 水銀の含量が多いと液体になるが、多くは固体
 鉄、マンガン、コバルト、ニッケル、タングステン、白金など高融点金属を除き、
 ほとんどの金属とアマルガムをつくる。とくに低融点金属はよく水銀に溶けるので
 アマルガムをつくりやすい。

水素過電圧

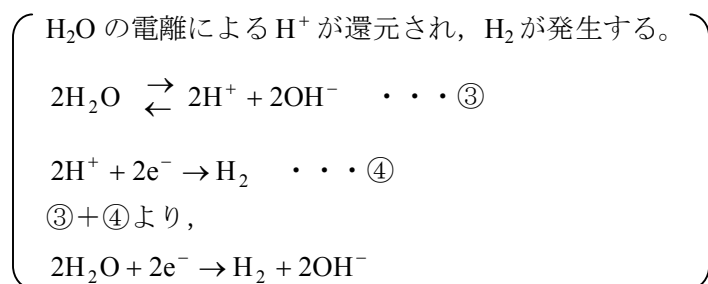
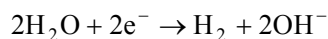
水素が発生するのに必要な電圧

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

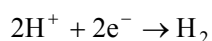


液性が中性または塩基性のとき



補足

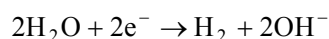
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ から $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ への変換の仕方



↓両辺に 2OH^- を加える。



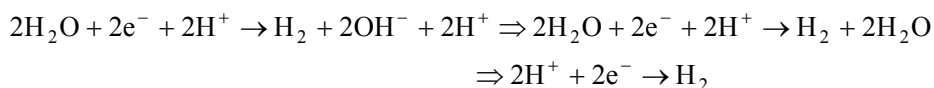
↓ H^+ を OH^- で中和する。



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 of 逆反応は燃料電池 of 負極 of 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 of 負極 of 反応も含めた反応式が導ける。